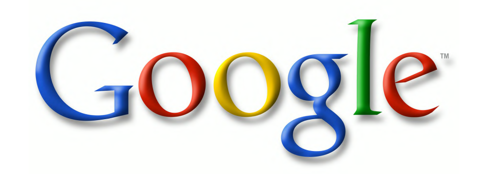
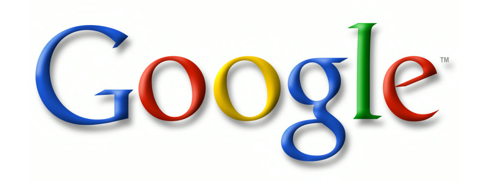




Dr L. GARNIER



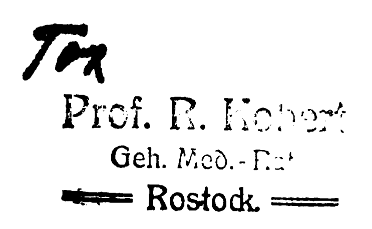
CHIMIE MÉDICALE

CORPS MINÉRAUX, CORPS ORGANIQUES

MANUEL DE L'ETUDIANT







CHIMIE MÉDICALE

CORPS MINÉRAUX, CORPS ORGANIQUES

MANUEL DE L'ÉTUDIANT

CHIMIE MÉDICALE

CORPS MINÉRAUX, CORPS ORGANIQUES

MANUEL DE L'ÉTUDIANT

PAR

LE DR L. GARNIER

Professeur à la Faculté de Médecine de Nancy

PARIS

RUEFF ET CIE, ÉDITEURS

106, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 106

—

1895

AVANT-PROPOS

Le petit volume que nous présentons aujourd'hui au public médical contient la description des corps si nombreux de la chimie minérale et de la chimie organique qui intéressent le médecin, avec l'indication de leur place dans la classification naturelle, leurs propriétés essentielles et surtout celles de ces propriétés et de leurs applications qui sont d'un ordre médical. Ainsi envisagé dans son but caractéristique, il se rattache à toutes les branches de la médecine : physiologie, pathologie, hygiène, thérapeutique, toxicologie. Pour en faciliter la lecture, nous avons adopté deux caractères différents, dont le plus gros est réservé à la partie plus spécialement médicale.

Il nous semble d'autant plus opportun de publier ces éléments de chimie médicale que la réorgani-

sation de l'enseignement préparatoire des sciences pour les futurs étudiants en médecine va permettre aux branches dites accessoires, en réalité fondamentales, de l'enseignement dans nos Facultés, de se consacrer exclusivement à la spécialité qu'elles ont et auraient toujours dû avoir uniquement pour but, à la *Chimie biologique* pour ce qui nous concerne. Dès lors, étudiants et médecins retrouveront et compléteront, dans ces éléments, les renseignements de nature chimique dont ils pourront avoir besoin sur les divers corps dont le nom leur tombera sous les yeux.

Nous devons cependant prévenir le lecteur que, dans le nombre énorme des composés organiques découverts depuis quelques années et proposés comme nouveaux remèdes, nous avons dû laisser de côté, faute de place, ceux qui ne présentaient d'autre intérêt que leur nouveauté, et que l'expérimentation a fait retourner à l'obscurité dont ils n'auraient pas dû sortir.

L. GARNIER.

CHIMIE MÉDICALE

CORPS MINÉRAUX

I. — THÉORIE ATOMIQUE

Un exposé succinct de la théorie atomique, universellement admise aujourd'hui, forme une introduction toute naturelle à ces Éléments de chimie médicale. Il a pour but d'initier le médecin à une langue peu connue de lui, et cependant indispensable aujourd'hui que les applications médicales de la chimie dérivent de plus en plus de la constitution atomique des corps. C'est grâce à la théorie atomique que la chimie organique s'est enrichie, dans ces dernières années, d'une quantité prodigieuse de produits pharmacologiques nouveaux, l'expérience ayant démontré maintes fois que, dans une série, les propriétés physiologiques des composants découlent, aussi bien que leurs propriétés chimiques, de l'analogie de leur constitution; et l'on a prévu d'avance l'existence de nombreux composés encore inconnus, dont l'action pharmacodynamique était déterminée presque exactement comme une fonction de leur formule atomique.

Molécules, poids moléculaires. — La porosité des

corps, leur dilatation et leur contraction opposées à l'impénétrabilité de la matière, conduisent naturellement à admettre que cette matière est discontinue et formée de particules séparées entre elles par des vides de dimension variable; ces particules extrêmement petites, séparables seulement par les procédés de division les plus perfectionnés, mais indivisibles à leur tour par un moyen physique, constituent les *molécules* mécaniquement séparables et tenues réunies entre elles par une force physique : la *cohésion* (solides et liquides).

Nous définirons la **molécule**, *la plus petite partie d'un corps simple ou composé qui puisse exister en liberté*, et différencierons ensuite le *phénomène physique*, dans lequel la molécule reste chimiquement identique (eau et glace), du *phénomène chimique*, dans lequel la constitution de la molécule modifiée donne une ou plusieurs molécules différentes (fer et rouille).

Outre l'état solide et l'état liquide, la matière se présente encore à l'état de gaz ou de vapeur. Sous cette forme, les molécules soustraites définitivement à la cohésion sont non seulement indépendantes les unes des autres, mais animées de mouvements de translation extrêmement rapides; enfermées dans un espace clos, elles le remplissent d'une façon homogène, quelque grand qu'il soit, et, par leurs mouvements, occasionnent sur la paroi du vase une pression qui est la même partout, à égalité de surface. Par suite des différences de température auxquelles on les soumet, la pression varie dans des rapports simples avec les variations de volume du gaz, mais, à un même moment et pour un certain état d'équilibre de température, reste encore égale sur toutes les parois du récipient, toujours à égalité de surface considérée. Il y a donc constamment homogénéité parfaite dans la constitution phy-

sique des corps gazeux, ce qui exige que ces gaz soient composés de particules *égales* et inséparables, séparées par des intervalles égaux; *les molécules d'un même corps à l'état gazeux sont donc égales entre elles.*

Dans la théorie atomique, tous les corps sont envisagés sous l'état de vapeur, de telle façon qu'il n'y ait plus à s'occuper de la cohésion et que les lois physiques communes leur soient à tous applicables.

Les corps gazeux suivent des lois simples et générales dans leurs variations de volume; ils se contractent ou se dilatent tous de la même quantité (très sensiblement) pour une même variation de pression (loi de Mariotte) ou de température (coefficient de dilatation identique pour tous les gaz); et, étant donné le mouvement de translation perpétuel de leurs molécules, l'uniformité des modifications qu'éprouvent les divers gaz à la suite de variations de pression et de température conduit à admettre, avec Avogadro et Ampère, *que des volumes égaux de gaz simples ou composés, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de molécules.*

Les considérations qui précèdent permettent de déterminer le poids moléculaire d'un corps volatil sans décomposition, en fonction de sa densité de vapeur rapportée conventionnellement à celle de l'hydrogène prise pour unité, parce qu'il est le plus léger de tous les corps et que le poids moléculaire des autres gaz sera toujours ainsi un multiple de celui de la molécule d'hydrogène prise également comme unité.

La densité de vapeur d'un corps est égale au rapport du poids d'un certain volume de cette vapeur au poids du même volume d'hydrogène, ces volumes étant mesurés à 0 et 760. Soit à déterminer le poids moléculaire de l'oxygène O; on peut écrire :

$$\text{Densité de O} = \frac{p \text{ du vol. V d'O}}{p' \text{ du vol. V d'H}} = \frac{p \text{ de } n \text{ moléc. d'O}}{p' \text{ de } n \text{ moléc. d'H}} = \frac{p \text{ de 1 moléc. d'O}}{p \text{ de 1 moléc. d'H}}$$

D'où pds. de la mol. d'O = pds de la mol. d'H × dens. d'O par rapp. à H

Or les densités des gaz sont toutes déterminées par rapport à l'air qui pèse 14,44 fois plus que l'hydrogène ; la formule précédente devient donc :

Poids mol. d'O = poids mol. de H × Dens. d'O par rapp. à l'air × 14,44

Le **poids moléculaire** *d'un corps s'obtient en multipliant le poids de la molécule d'hydrogène* (voir p. 6) *par 14,44 fois sa densité rapportée à l'air.*

Le poids moléculaire est donc fonction d'une densité de vapeur qu'on ne peut toujours déterminer, beaucoup de composés organiques se décomposant avant leur transformation en vapeur; pour ceux-ci, on recourt à des méthodes indirectes, dont la plus intéressante par sa simplicité est celle de la cryoscopie (RAOULT).

Atomes et poids atomiques. — La molécule encore tangible que nous avons définie précédemment ne représente pas le dernier degré de division de la matière ; en effet, la molécule d'un corps composé, l'acide sulfurique par exemple, contient des quantités différentes des trois éléments : soufre, oxygène et hydrogène ; c'est à ces particules constituantes de la molécule, particules réunies par une force chimique (*affinité*), que les agents mécaniques ne peuvent dissocier, mais que les réactions chimiques peuvent mettre instantanément et momentanément en liberté pour les unir de nouveau étroitement à d'autres particules provenant de la division d'autres molécules, que l'on applique la dénomination d'**atomes**. On définit ces atomes, qui sont spéciaux aux corps simples ou éléments, *la plus petite partie d'un corps simple qui puisse entrer en combinaison.*

Le mélange de 1 litre de gaz chlore avec 1 litre d'hydrogène, abandonné à la lumière diffuse, se décolore peu à peu et donne 2 litres d'un nouveau gaz (gaz chlorhydrique) absolument différent de ses générateurs. La fusion est complète; le gaz résultant est identique à lui-même dans toutes ses parties, et la loi d'Avogadro dit que 1 molécule de chlore s'est combinée à 1 molécule d'hydrogène pour donner 2 molécules de gaz chlorhydrique. Chaque molécule de ce dernier contient à la fois du chlore et de l'hydrogène, c'est-à-dire moins de 1 molécule des gaz composants ; et comme elles sont toutes identiques entre elles, il est nécessaire que, dans l'acte de leur combinaison, les molécules primitives de gaz chlore et hydrogène se soient scindées en deux parties égales, chaque moitié de l'une se juxtaposant à une moitié de l'autre pour former la molécule de gaz chlorhydrique. Ce sont ces particules égales, séparables seulement dans une réaction chimique, qui constituent les atomes dont il nous reste à déterminer le poids.

L'analyse quantitative des diverses combinaisons de l'hydrogène permet de déterminer la fraction moléculaire qui revient à l'hydrogène dans ces combinaisons; et pour 6 quelconques d'entre elles, on obtient les chiffres suivants :

Composés.	Poids molécul.	Poids d'hydrog. contenu.
Hydrogène libre	1	1 molécule
Acide chlorhydrique	36,5/2	1/2 —
Ammoniaque	17/2	3/2 —
Acide acétique	60/2	4/2 —
Alcool éthylique	46/2	6/2 —
Éther ordinaire	74/2	10/2 —

La plus petite quantité d'hydrogène contenue dans un composé hydrogéné quelconque est donc d'une demi-molécule. Cette demi-molécule représente la plus

petite quantité d'hydrogène qui peut entrer en combinaison : c'est donc l'*atome d'hydrogène* qui, rapporté à la molécule, pèserait la moitié; mais pour n'avoir que des nombres égaux ou supérieurs à l'unité comme poids moléculaires et atomiques, on admet que *l'atome d'hydrogène pèse* 1 *et, en outre, occupe un volume* 1, et par suite que *sa molécule, qui contient* 2 *atomes semblables, pèse* 2 *et occupe un volume de* 2. C'est au poids atomique 1 de l'hydrogène que sont rapportés les poids atomiques et moléculaires des autres corps.

Comme conséquence, la définition donnée précédemment du poids moléculaire d'un corps doit être modifiée comme il suit : *Le* **poids moléculaire** *d'un corps s'obtient en multipliant par* 28,88 *sa densité à l'état gazeux.*

En opérant comme précédemment pour chacun des corps simples, en déterminant la fraction moléculaire qui existe dans les divers composés qu'ils forment, on trouve que la plus petite partie de molécule susceptible d'exister dans la molécule de ces composés est :

Pour le chlore, brome, iode, oxygène, soufre, azote, etc.	1/2	molécule
Pour le mercure, le zinc.	1	—
Pour l'arsenic, le phosphore	1/4	—

c'est-à-dire que les molécules de chlore, brome, oxygène, etc., renferment 2 atomes; celles du mercure et du zinc, 1 atome; celles de l'arsenic et du phosphore, 4 atomes.

Le **poids atomique** *d'un corps simple est donc le plus grand commun diviseur des poids de l'élément envisagé, dans sa molécule libre et dans les molécules de ses diverses combinaisons.*

On peut encore obtenir le poids atomique d'un corps en observant que, d'après Dulong et Petit, la chaleur

atomique de tous les corps simples est une constante :

Poids atomique du corps, P $\times$ chaleur spécifique, C $=$ 6,66

D'où l'on tire :

$$P = \frac{6,66}{C}$$

On connaît actuellement environ 70 à 72 atomes appartenant à des corps différents, portant chacun un nom et possédant un symbole différent : Exemple :

Soufre, symbole : S, — poids atomique, 32 — poids moléculaire, S^2=64.

Corps simples et composés. — Les **corps simples** sont formés de molécules simples, à atomes identiques, tandis que, dans un **corps composé**, les molécules complexes renferment des atomes divers en nombre variable d'un corps à l'autre. Exemple :

Oyygène, corps simple; sa molécule O^2 pèse 32 = le poids de 2 atomes d'oxygène.

Acide chlorhydrique, corps composé : sa molécule HCl pèse 36,5 = poids de 1 atome de Cl,35,5 + poids de 1 atome de H, 1.

On peut encore définir l'*atome*, d'une façon générale, en disant que c'*est le poids de l'unité de volume gaz ou vapeur simple, rapporté au poids de l'atome d'hydrogène dont le volume aussi bien que le poids égalent* 1.

Atomicité ou valence. — Pour satisfaire à la *loi des proportions définies* qui veut que les rapports pondéraux suivant lesquels les éléments se combinent soient invariables dans chaque combinaison, la définition de l'atome doit être complétée par la notion d'**atomicité** ou **quantivalence**, que l'on rapporte à celle de l'atome d'hydrogène H monovalent : cette atomicité est exprimée par le nombre d'atomes d'hydrogène ou d'un autre

corps de même atomicité qui se combinent avec l'atome de l'élément considéré. Exemple :

1 at. d'O + 2 at. de H = moléc. de H^2O d'où : O diatomique : O''
1 at. de Cl + 1 at. de H = moléc. de HCl — Cl monoatom. : Cl'
1 at. de Az + 3 at. de H = moléc. de AzH^3 — Az triatomiq. : Az'''
2 at. de Az + 5 at. de O = moléc. de Az^2O^5 — Az pentatom. : Az^v
1 at. de C + 4 at. de H = moléc. de CH^4 — C tétratomiq. : C^{iv}

Nous verrons le rôle que joue l'atomicité ou valence des éléments dans la représentation graphique des corps simples et composés.

Équation chimique. — En suite du *principe de Lavoisier* relatif à la conservation intégrale du poids de la matière mise en jeu dans les réactions chimiques, on peut représenter toutes les réactions par une **équation chimique** de la forme :

$$\underset{\text{acide sulfurique}}{SO^4H^2} + \underset{\text{potasse}}{2KHO} = \underset{\text{sulfate de potassium}}{SO^4K^2} + \underset{\text{eau}}{2H^2O}$$

qui signifie que 1 molécule d'acide sulfurique pesant 98, + 2 molécules de potasse pesant 112,2, donnent naissance à 1 molécule de sulfate potassique pesant 174,2 et à 2 molécules d'eau du poids de 36.

Fonctions chimiques, acides, bases, sels. — Les corps composés peuvent être rangés en un certain nombre de **fonctions** dont les termes principaux sont les acides, les bases et les sels.

Nous nommerons **acide** *tout composé hydrogéné* (oxygéné SO^4H^2, ou non ClH) *dont l'hydrogène est remplaçable en tout ou en partie par un métal ou un radical électro-positif, de façon à former un sel.* L'*atomicité* de l'acide est marquée par le nombre d'atomes d'hydrogène qu'il contient; la *basicité*, par le nombre d'H remplaçables par un métal. Exemple :

Formule	Atomicité et basicité
ClH ac. chlorhydrique	monoatomique, monobasique.
$AzO^2.OH$ ac. azotique	— —
$SO^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$ ac. sulfurique	diatomique, bibasique.
$PhO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$ ac. phosphorique	triatomique, tribasique.
$PhO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix} \right.$ ac. phosphoreux	triatomique, bibasique.
$PhO \left\{ \begin{matrix} OH \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ ac. hypophosphoreux	triatomique, monobasique.

Une **base** ou **hydrate basique** *représente* n *molécule d'eau* (HOH), *dont la moitié des atomes d'hydrogène sont remplacés par un métal ou un radical électro-positif équiatomique* (alcool organique) (1). Exemple :

$K'OH$ potasse	$Cu''O^2H^2$ hydrate cuivrique	$Fe'''O^3H^3$ hydrate ferrique
$(C^2H^5)'OH$ hydrate d'éthyle (alcool éthylique)	$(C^2H^4)''O^2H^2$ dihydrate d'éthylène (glycol)	$(C^2H^3)'''O^3H^3$ trihydrate de vinyle (éthylglycérine)

Un **sel** *représente un acide dont l'hydrogène basique est remplacé en tout ou en partie par un métal ou un radical électro-positif* (éther organique) *équiatomique.* Exemple :

KCl chlorure neutre	K^2S sulfure neutre	KHS sulfure acide
	sels haloïdes	
SO^4K^2 sulfate neutre	SO^4KNa sulfate double	SO^4KH sulfate acide
	sels amphibes	

Sulfate basique : $SO^4Hg'',2HgO$ | Sulfate anhydre : $SO^3K.O.SO^3K$

$(C^2H^5)'.Cl$ chlorure d'éthyle (éther simple)	$(C^2H^5).AzO^3$ nitrate d'éthyle	$(C^2H^5)^2.SO^4.$ sulfate d'éthyle
	(éthers composés)	

1. Dans les acides oxygénés ou amphibes, les H basiques appar-

Action du courant électrique sur les sels; radicaux. — Sous l'influence du courant électrique, une solution saline se décompose en deux **radicaux** : l'un, *métallique*, qui va se déposer sur l'électrode négative, est dit pour cela **électro-positif**; l'autre, *métalloïdique*, simple ou composé, qui va à l'électrode positive, est dit **électro-négatif** :

$$KCl = \overset{+}{K}_{\text{pôle négatif}} + \overline{Cl}_{\text{pôle positif}} \quad \Big| \quad SO^4Cu = \overset{+}{Cu}_{\text{pôle négatif}} + (\overline{SO^3+O})_{\text{pôle positif}}$$

Cette décomposition des sels par l'électricité est fréquemment utilisée aujourd'hui dans l'industrie (dépôts de cuivre, or, argent, nickel, laiton, etc.), ainsi qu'en médecine (galvanocaustique chimique, électropuncture).

Les **radicaux** ou résidus de formule, constitués par un atome unique (radical simple) ou par un groupe d'atomes (radical composé), peuvent se transporter d'une formule dans une autre par double décomposition :

$$\underset{\text{azotate d'argent}}{\overline{AzO^3}.\overset{+}{Ag}} + \underset{\text{chlorure de sodium}}{\overline{Cl}.\overset{+}{Na}} = \underset{\text{azot. de sodium}}{\overline{AzO^3}.\overset{+}{Na}} + \underset{\text{chlorure d'argent}}{\overline{Cl}.\overset{+}{Ag}}$$

Ces radicaux à atomicité libre ou capacité de saturation variable [Cl', (HO)', O'', (SO²)'', (PhO)''', etc.] n'existent généralement pas en liberté, à moins qu'ils ne puissent se saturer eux-mêmes, auquel cas ils entrent directement dans des combinaisons :

$$\underset{\text{éthylène}}{(H^2C{-}CH^2)''} + \underset{\text{chlore}}{Cl^2} = \underset{\text{bichlorure d'éthylène}}{\begin{matrix} H^2C{-}CH^2 \\ | \quad\;\; | \\ Cl \quad Cl \end{matrix}}$$

L'action de l'électricité sur les sels permet de diviser les radicaux en : 1° *radicaux électro-positifs :* métaux,

tiennent à des radicaux monoatomiques dits *oxhydriles* (OH)'. Tout l'hydrogène des acides non oxygénés ou haloïdes est remplaçable par un métal.

hydrogène, radicaux d'alcools; — 2° *radicaux électro-négatifs :* métalloïdes, radicaux d'acides.

Théorie des types moléculaires. — Tous les corps, simples ou composés, peuvent être rapportés, au point de vue de la constitution de leur molécule, aux trois **types** simples ou condensés suivants :

$$\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

auxquels on a dû ajouter le type complémentaire

$$H^2O + AzH^3 = HO.Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

1° Le type H-H donne naissance à :

$\overset{+}{R}—\overset{+}{R}$ métal, hydrocarbure.

$\overset{-}{R}—\overset{-}{R}$ métalloïde, sel haloïde de radical acide.

$\overset{-}{R}—H$ acide halogène, aldéhyde.

$\overset{+}{R}—H$ hydrure métallique, ou de radical alcoolique.

$\overset{-}{R}—\overset{+}{R}$ sel haloïde, éther simple, acétones.

2° Au type H-O-H se rattachent :

$\overset{+}{R}.O.\overset{+}{R}$ oxyde métallique, éther proprement dit.

$\overset{-}{R}.O.\overset{-}{R}$ anhydride acide.

$\overset{-}{R}.O.H$ acide oxygéné.

$\overset{+}{R}.O.H$ hydrate métall., alcool.

$\overset{-}{R}.O.\overset{+}{R}$ sel oxygéné, éther composé.

3° Du type $Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ et de $HO.AzH^4$ dérivent :

$Az\left\{\begin{matrix} R\pm \text{ ou } - \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ amine, amide.

$Az\left\{\begin{matrix} R+ \text{ ou } - \\ R+ \text{ ou } - \\ H \end{matrix}\right.$ diamine, imide.

$Az\left\{\begin{matrix} R+ \text{ ou } - \\ R+ \text{ ou } - \\ R+ \text{ ou } - \end{matrix}\right.$ triamine, nitrile.

$HO.Az\left\{\begin{matrix} R+ \\ R+ \\ R+ \\ R+ \end{matrix}\right.$ hydrate d'ammonium quaternaire.

Types condensés : $H^2:H^2$ donne $H^2:S$; $H^3:H^3$ donne

H^3:Ph; H^2:O^2:H^2 donne SO^2:O^2:H^2; — H^3:O^3:H^3 donne (PhO):O^3:H^3, etc.

Formules de structure. — Les types moléculaires permettent, étant connue l'atomicité ou valence des éléments, d'établir la formule de structure des corps quand on connaît la formule totale de la molécule. Ainsi les molécules d'hydrogène, d'oxygène, d'oxyde cuivrique, d'acide nitrique, d'acide phosphorique, peuvent être représentées, comme il suit, par leur **formule totale** ou brute et par leur **formule de structure** ou développée :

H^2	O^2	CuH^2O^2	SO^4H^2	PhO^4H^3
H.H	O:O	Cu:O^2:H^2	$\left(S<^{O\cdot}_{O\cdot}\right)$:$O^2$:$H^2$	(O:Ph) : O^3 : H^3

CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS OU CORPS SIMPLES D'APRÈS LEUR ATOMICITÉ

1° MÉTALLOIDES

Hydrogène I	Oxygène II	Bore III	Azote III ou V	Carbone II ou IV
Chlore	Soufre		Phosphore	Silicium
Brome	Sélénium		Arsenic	
Iode	Tellure		Antimoine	
Fluor				

2° MÉTAUX

Potassium I	Cuivre I ou II	Baryum II	Or II ou III
Sodium	Mercure	Strontium	Thallium
Lithium		Calcium	
Ammonium		Magnésium	
Argent		Zinc	
		Nickel	
		Cobalt	
		Cadmium	

Plomb II ou IV	Aluminium II ou III	Bismuth III ou V
Étain	Fer	
Platine	Chrome	

II. — MÉTALLOÏDES

HYDROGÈNE, H = 1.

Gaz incolore, inodore, insipide, 14,44 fois plus léger que l'air (le plus léger de tous les corps gazeux), très diffusible (4 fois plus que l'air), combustible avec flamme très chaude (donne 33 000 calories) en produisant H^2O.

Dépourvu de réactif d'absorption.

Préparé soit par réaction d'un métal sur un acide étendu d'eau, soit par décomposition de l'eau au moyen d'un métal alcalin ou de son amalgame, et purifié par son passage dans MnO^4K.

$$\underset{\text{ac. sulfurique}}{2SO^4H^2} + \underset{\text{zinc}}{Zn^2} = \underset{\text{sulf. de zinc}}{2SO^4Zn} + 2H^2$$

$$\underset{\text{eau}}{2H^2O} + \underset{\text{sodium}}{Na^2} = \underset{\text{soude}}{2NaHO} + H^2$$

A l'état naissant, réducteur énergique :

$$\underset{\text{chlor. ferriq.}}{2FeCl^3} + H^2 = \underset{\text{chlor. ferreux}}{2FeCl^2} + 2HCl$$

$$\underset{\text{ac. azotique}}{AzO^3H} + 4H^2 = \underset{\text{ammoniaque}}{AzH^3} + 3H^2O$$

$$\underset{\text{ac. arsénieux}}{As^2O^3} + 6H^2 = \underset{\text{hydrogène arsénié}}{2AsH^3} + 3H^2O$$

Action physiologique. — Pur, gaz irrespirable. N'a pas de propriétés toxiques quand il est mêlé à 1/5 d'oxygène ; mais les animaux plongés dans le milieu se refroidissent vite, par suite de la grande conductibilité spécifique de l'hydrogène pour la chaleur.

Emploi analytique. — Dosage des gaz du sang par déplacement (MAGNUS). — Recherche de As et Sb par l'appareil de Marsh.

MÉTALLOÏDES MONOVALENTS

CHLORE, Cl=35,5.

Gaz jaune verdâtre, à odeur irritante, plus lourd que l'air (D=2,448), soluble dans 1/3 de son volume d'eau (eau chlorée jaune).

Décolore l'indigo bleu, bleuit le papier amidonné imprégné d'iodure de potassium (un excès décolore), est absorbé par les alcalis et l'eau de chaux avec formation de chlorures décolorants (p. 17).

Préparé en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique chaud, ou à froid en décomposant le chlorure de chaux par le même acide :

$$\underset{\text{biox. de mangan.}}{MnO^2} + \underset{\text{ac. chlorhydr.}}{4HCl} = \underset{\text{ch. mangan.}}{MnCl^2} + \underset{\text{eau.}}{2H^2O} + Cl^2$$

$$\underset{\text{hypochlor. de calcium}}{(ClO)^2Ca} + 4HCl = \underset{\text{chl. de calcium.}}{CaCl^2} + 2H^2O + 2Cl^2$$

Le gaz est recueilli sur l'eau salée ou par déplacement de l'air du flacon, en plongeant le tube de dégagement jusqu'au fond, ou en solution dans l'eau froide (eau chlorée).

Agit énergiquement soit comme chlorurant, soit comme oxydant indirect au contact de l'eau :

$$\underset{\text{chlore}}{2Cl^2} + \underset{\text{eau}}{2H^2O} = \underset{\text{acide chlorhydrique}}{4HCl} + \underset{\text{oxygène}}{O^2}$$

Action sur l'économie. — Irrite vivement l'appareil respiratoire, produit des quintes de toux avec dyspnée inspiratoire, et peut amener des hémoptysies. A l'autopsie, les poumons sont décolorés et leur muqueuse souvent colorée en jaune clair avec points noirs. Sa solution est antimiasmatique et antiseptique ; étendue d'eau et introduite dans la bouche, elle abolit la sensation du goût. — *Contrepoisons :* Inhalations d'ammoniaque et ingestion réitérée de lait.

Usages. — Décolorant par oxydation indirecte en présence de l'eau (décoloration définitive) ; — désinfectant énergique par une action analogue sur certains produits putrides (H^2S, AzH^3), mais inefficace à l'égard des acides gras (valérates, butyrates, etc.), de sorte que l'emploi du permanganate paraît mieux indiqué. On se sert, comme source de Cl, soit de chlorure de chaux sec (action lente) ou mélangé avec un acide faible, vinaigre par exemple (action rapide). L'appareil de Guyton de Morveau, à dégagement discontinu à volonté, contenait un mélange de MnO^2, NaCl et SO^4H^2. — On s'est servi d'inhalations d'eau chlorée étendue dans certaines affections pulmonaires.

Précautions à prendre en cas de désinfection par Cl. — Enlever de la chambre tout ce qui est métallique ou coloré, et aérer largement avant de faire rentrer les malades.

Acide chlorhydrique, HCl.

Gaz incolore, d'odeur très irritante ; saveur caustique ; D = 1,27 ; soluble 454 vol. dans 1 d'eau à 15°. ; c'est la solution employée communément sous le nom d'*acide chlorhydrique.* L'acide du Codex a une densité de 1,17 et contient 34 p. 100 en poids de gaz HCl.

Fume au contact de l'air humide et de l'ammoniaque ; tache en blanc une goutte d'AzO^3Ag portée à l'extrémité d'une baguette ; ne corrode pas le verre ; n'est pas décomposé par Cl ; est absorbé par les alcalis, les bases alcalino-terreuses et le borax.

Se trouve à l'état naturel dans les fumerolles d'origine volcanique ; en solution dans le suc gastrique (2 à 3 p. 1 000) ; à l'état de chlorure de sodium en énormes quantités dans l'eau de mer, les sources salées, les mines de sel gemme

Préparé en décomposant le sel ($NaCl$) par l'acide sulfurique ; la solution aqueuse du commerce renferme presque toujours de l'acide arsénieux qui provient de SO^4H^2.

Usages industriels. — Préparation du chlore, des chlorures, dissolution des oxydes (décapage des métaux), du phosphate de chaux des os (préparation de l'osséine, du chlorhydrophosphate de chaux.)

Emploi médical.— Caustique par application locale, en dilution plus ou moins étendue (aphtes, engelures, amygdalites); à l'intérieur, en solution plus ou moins étendue (limonade à 2/1000, élixir de Caron) pour suppléer à un défaut d'acidité du suc gastrique. Joue un rôle important dans la digestion stomacale et rend solubles un grand nombre de médicaments introduits dans l'estomac (fer porphyrisé, kermès; donne éructations de H ou de H^2S).

Action toxicologique. — L'inhalation des vapeurs chlorhydriques est douloureuse et s'accompagne d'une inflammation violente des voies respiratoires avec îlots de gangrène et de nécrose de la muqueuse nasale et trouble de la cornée. — *Contrepoisons :* Ceux de tous les acides : savon, magnésie, lait, etc.

Chlorures : $M'Cl$, $M''Cl^2$, $M'''Cl^3$. — Tous solubles dans l'eau pure ou faiblement acidulée par HCl, excepté ceux de Pb, Hg' et Ag ($AgCl$ absolument insoluble dans l'eau); donnent, au contact de l'eau pure, un précipité d'oxychlorure, ceux de Sb et Bi; sont décomposés complètement, ceux de As, Ph, Si. — *Réactions caractéristiques :* 1° traités à 100° par $SO^4H^2 + MnO^2$, donnent vapeurs de Cl ; — 2° la solution aqueuse + AzO^3Ag donne un précipité blanc caséeux de $AgCl$, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique.

Acide hypochloreux, $ClOH$.

Intéressant par ses sels, les hypochlorites $ClOM'$,$(ClO)^2M''$. Existent dans les **chlorures décolorants** mélanges

de chlorure, hypochlorite et excès de base : chlorure de chaux, ou chlore solide des épiciers, — chlorure de potasse ou eau de Javel, — chlorure de soude ou liqueur de Labarraque; le premier solide et blanc, les deux autres en solution aqueuse.

Caractères communs. — Odeur chlorée caractéristique, due à l'action de CO^2 de l'air, exaltée par les acides minéraux et organiques ; saveur caustique par l'excès de base.

La solution bleuit d'abord le tournesol, puis le décolore lentement à l'air, rapidement après addition d'un acide; elle décolore aussi l'indigo sulfurique. Ils agissent comme chlorurants et oxydants indirects (transformation de PbO^2H^2 blanc en PbO^2 brun; décomposition de l'urée à chaud: $CH^4Az^2O + 3Cl^2 + H^2O = CO^2 + 6HCl + Az^2$);

d'où leurs :

Usages comme décolorants et désinfectants (eau de Javel et chlorure de chaux). Les pulvérisations antiseptiques de la solution de chlorure de chaux au 1/11 sont aussi actives que celle de sublimé corrosif à 1/100, bien moins onéreuses et sans danger (Chamberland et Fernbach); en médecine on emploie la liqueur de Labarraque, chlorure de soude, le moins caustique des trois.

Leur ingestion peut être suivie de mort, avec symptômes d'un violent catarrhe de l'estomac.

Acide chlorique, ClO^3H.

Les sels, les **chlorates**, répondent à la formule ClO^3M' et sont tous solubles.

On emploie surtout les chlorates de potassium et de sodium en médecine.

Sels incolores, inodores, que la calcination décompose en chlorure et oxygène (même action des réducteurs, $Zn + SO^4H^2$), qui déflagrent vivement quand on les chauffe sur le

charbon; HCl en dégage du chlore ($ClO^3K + 6HCl = KCl + 3H^2O + 3Cl^2$) lentement à froid, rapidement à chaud; SO^4H^2, à froid, colore d'abord le sel solide en rouge, puis dégage un gaz explosible à odeur de chlore et de caramel. La solution, neutre au tournesol, décolore l'indigo en présence de SO^2, ne précipite pas AzO^3Ag; le produit de la calcination ou de la réduction des chlorates (chlorure) précipite au contraire en blanc.

Usages. — ClO^3K sert à la préparation de l'O pour inhalations (laver le gaz avec KHO); il sert à l'intérieur (lui préférer ClO^3Na, métal non toxique) en gargarismes dans les stomatites et surtout dans celles qui ont une origine métallique; en lotions sur les furoncles et les brûlures. Les chlorates sont éliminés en nature par les urines où l'on peut les retrouver par la réaction de l'indigo et de l'acide sulfureux. — $(ClO^3)^2Ba$ sert en pyrotechnie à faire les feux verts; ClO^3K sert à faire des poudres brisantes ($ClO^3K + S$), et entre dans la pâte des allumettes au phosphore amorphe.

Action toxicologique. — L'ingestion des chlorates à haute dose est suivie d'une altération du sang qui peut être mortelle: le sang devient brun-chocolat, ne donne plus facilement de caillot, renferme de nombreuses piles agglomérées de globules, et présente au spectroscope la raie spéciale de la méthémoglobine. Le sel est décomposé par le rein en base libre et acide chlorique à action irritante : aussi l'urine est-elle trouble, albumineuse, et contient-elle des globules sanguins altérés et des cylindres granuleux. On a prétendu que l'action des chlorates sur le sang était due à une oxydation par le sel (BINZ).

BROME, Br = 80.

Liquide rouge brun, foncé, très lourd (D = 2,99), solide à — 24°,5 et volatil à 63°; émet à la température

ordinaire des vapeurs rouge jaunâtre extrêmement irritantes et très lourdes (D = 5,54); soluble dans 33 volumes d'eau (eau bromée, brunâtre).

Il est plus soluble dans la solution aqueuse de KCl, KBr, KI, très soluble dans l'alcool (en brun), dans l'éther (en jaune), le chloroforme et le sulfure de carbone (en rouge); il colore en jaune l'empois d'amidon, et en jaune foncé le chlorure d'or.

Préparé en décomposant un bromure par le mélange de SO^4H^2 et MnO^2. Propriétés chimiques générales analogues à celles du chlore (bromurant et oxydant indirect), mais moins énergiques ; le Br est d'ailleurs déplacé par Cl de ses combinaisons haloïdes; il déplace lui-même I des mêmes combinaisons; l'inverse a lieu pour les sels oxygénés.

Action sur l'économie. — Corrosif énergique, tache la peau en jaune, et peut provoquer une vive inflammation avec destruction des tissus. Ses vapeurs sont encore plus dangereuses que celles du Cl. — *Employé* en pulvérisations d'eau bromée dans les affections diphtéritiques et la gangrène pulmonaire; préconisé comme remède héroïque des piqûres de serpents à sonnettes par quelques médecins des pays chauds.

Acide bromhydrique, BrH.

Gaz incolore, très irritant, dont les propriétés ressemblent à celles de HCl, mais moins prononcées; la solution aqueuse incolore jaunit rapidement par mise en liberté de Br; préparé comme HCl par réaction de KBr (100 gr.) sur SO^4H^2 de D = 1,41 (150 cc.) en chauffant jusqu'à 200° (Feit et Kubierschky).

Bromures : M'Br, M''Br^2, M'''Br^3. — Même solubilité que les chlorures. — *Réactions caractéristiques :* 1° SO^4H^2 sur le sel solide en dégage HBr gazeux mêlé de vapeurs de Br; avec MnO^2, on n'obtient que Br; — 2° solution aqueuse + AzO^3Ag donne un précipité blanc jaunâtre, difficilement soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans AzO^3H ; — 3° eau

de Cl sans excès déplace Br, qui jaunit empois d'amidon et se dissout dans CS^2 qu'il colore en jaune.

Les bromures (K,Na,AzH^4) sont des sédatifs puissants du système nerveux ; ils sont éliminés en nature et très rapidement par la salive et les urines.

Hypobromites, analogues aux sels correspondants dérivés de Cl.

L'hypobromite de soude ou de potasse décompose l'urée à froid (procédés Hüffner, Yvon, Esbach, etc.).

$$CH^4Az^2O + 3Br^2 + H^2O = CO^2 + Az^2 + 6HBr.$$

IODE, I = 127.

Est très répandu dans la nature : quantités très minimes d'iodures de K, Na, Ca ou Mg dans quelques sources minérales (Saxon, Challes, Tœplitz, Heilbron), dans l'eau de mer; quantités plus fortes chez les animaux marins (huile de foie de morue, éponge calcinée) et dans quelques plantes, notamment les fucus et varechs (0,1 à 0,3 p. 100 de cendres); se trouve en proportion assez notable dans le nitre du Pérou et du Chili, à l'état de INa et IO^3Na. Existerait en liberté dans l'air, au voisinage de la mer (Chatin). Extrait des cendres de varechs et des eaux mères du nitre du Pérou.

Corps solide, cristallisé en lamelles opaques, d'aspect métallique gris d'acier, mou et cassant, d'une odeur caractéristique ; D = 4,95 ; fusible à 107°, volatil à 175° avec vapeurs d'un violet intense très lourdes (D = 8,76); volatil déjà à la température ordinaire surtout au contact de l'air humide, et entraîné par la vapeur d'eau à 100°. Presque insoluble dans l'eau (1 p. 7000 p.) qu'il colore en brun clair, plus soluble dans les solutions

aqueuses de KCl, KBr, IK, dans l'alcool (teinture d'iode brun noir), dans l'éther, la benzine, le chloroforme, CS^2 qui sont colorés en rouge pourpre ; presque sans action sur le tournesol, il décolore l'indigo, colore en bleu l'empois d'amidon frais et froid.

Il tache la peau en brun (disparaît par AzH^3).

Propriétés chimiques analogues à celles de Cl et Br, mais moins énergiques ; aussi est-il déplacé de ses sels haloïdes par Cl et Br, qu'il déplace au contraire de leurs combinaisons oxygénées.

Caractères de pureté. — Falsifié avec la plombagine, la brique pilée ; doit se volatiser sans résidu et se dissoudre intégralement dans CS^2.

Applications médicales. — Propriétés antiseptiques, résolutives et excitantes. Irritant local, produit à hautes doses des accidents toxiques. Employé en vapeurs (fumigations, cigarettes iodées), en pommade (goître), en solution alcoolique. La teinture d'iode du Codex à 10 p. 120 est très employée comme révulsif (badigeonnage) et en injections dans les séreuses pour modifier la nature des épanchements ; dans ce dernier cas elle donne, au contact de l'eau, un précipité d'iode qui peut avoir une action localisée trop énergique, à laquelle on peut parer en maintenant l'iode dissous pai l'addition à la teinture de 20 p. 100 de IK. La cendre d'éponge calcinée agit par I ; on emploie aussi beaucoup le coton iodé, coton imprégné d'iode (8 p. 100) et dont on peut mieux pondérer l'action révulsive. Mortifie l'épiderme. Les applications un peu étendues sur la peau, et l'injection dans une cavité close de teinture d'iode sont suivies rapidement d'une saveur amère spéciale de la salive et d'une élimination par les bronches et les urines qui contiennent des iodures.

En cas d'ingestion accidentelle de teinture d'iode, faire avaler rapidement de l'amidon délayé dans l'eau chaude puis refroidi, et des boissons mucilagineuses.

Employé à l'intérieur, comme dépuratif, antiscrofuleux et résolutif (sirop de raifort iodé), ou comme contrepoison des alcaloïdes (iodure de potassium iodé).

Iodures. — Dérivent de l'acide iodhydrique IH, gaz très lourd, analogue à HCl et HBr, instable, se décomposent spontanément en I et H.

Les iodures ont des formules analogues à celles des chlorures et des bromures.

Les iodures alcalins, alcalino-terreux, de la 3ᵉ section (Al, Zn, Cr, etc.), de Cd et d'As sont solubles.

Ils ont une saveur saline, amère et iodée (surtout les alcalins); les autres sont solubles ou peu solubles, mais peuvent se dissoudre dans IK ou KCl en formant des sels doubles (I^2K^2,I^2Hg; — Cl^2K^2,I^2Hg), ce qui explique l'usage de IK à l'intérieur pour détourner vers l'urine l'élimination des préparations mercurielles, plombiques ou autres.

Réactions caractéristiques : 1° SO^4H^2 sur le sel solide, en dégage IH gazeux mêlé d'I, qui colore le gaz en violet à chaud; — 2° solution aqueuse + AzO^3Ag, précipité jaune insoluble dans AzH^3 (blanchi) et dans AzO^3H étendu; — 3° eau de Cl sans excès déplace I, qui bleuit l'empois d'amidon et se dissout en rouge pourpre ou groseille dans CS^2 ou le chloroforme.

Usages médicaux. — Les iodures sont fréquemment employés en médecine à l'intérieur (solutions, pilules, etc.); les sels mercureux, tout spécialement dans la syphilis; celui de K ou Na, dans les mêmes conditions et dans les affections pulmonaires (expectorant); ils sont éliminés avec la plus grande rapidité par les urines, mais aussi par les diverses muqueuses (exsudation bronchique) et par la salive qui renferment

des iodures alcalins quelques minutes après l'ingestion du sel.

Iodates, sels analogues aux chlorates ; agissent dans certaines conditions comme oxydants et mettent de l'iode en liberté : 1° par leur mélange avec IK, au contact d'un acide minéral ou organique ($IO^3H + 5IH = 3I^2 + 3H^2O$), application à la recherche des iodates dans les iodures ; — 2° au contact de certains réducteurs organiques et toujours en présence d'un acide étendu (morphine, vératrine).

FLUOR, Fl = 19.

Contenu en abondance dans le spath fluor ($CaFl^2$) et la cryolithe (fluorure double de Ca et Al) ; a été isolé pour la première fois par Moissan par électrolyse de FlH anhydre (1886). Affinités plus fortes que celles de Cl, qu'il déplace.

Acide fluorhydrique, HFl. — Liquide incolore, fumant à l'air, extrêmement irritant et caustique ; produit sur la peau des brûlures très longues à guérir ; volatil à 19°,4, très soluble dans l'eau. Corrode le verre. Fourni aujourd'hui par l'industrie en solution aqueuse à des degrés de concentration variables (18-20 p. 100) et conservé dans des fioles en gutta-percha. A été *employé* en inhalations, dilué dans l'air ou entraîné par un courant de CO^2, dans la tuberculose pulmonaire, à cause de ses propriétés antiseptiques, utilisées encore dans le traitement de la diphtérie et dans les pansements chirurgicaux (solution à 1 p. 1000).

Présence dans l'organisme. — L'acide fluorhydrique existe à l'état de traces dans l'économie animale, principalement dans les os et surtout l'émail dentaire ; il a été trouvé par Tammann dans la cervelle du veau (0,00074 de Fl p. 100), dans le lait de vache (0,0004 par litre), dans le jaune d'œuf (0,00117 p. 100) ; il paraît provenir de l'eau de boisson.

MÉTALLOIDES BIVALENTS

OXYGÈNE, O = 16.

Le plus abondant de tous les corps simples; entre pour près de moitié dans la constitution des silicates qui forment la majeure partie de la croûte terrestre, — pour 1/5 dans l'air, — pour 8/9 dans l'eau; — se dégage des parties vertes des plantes sous l'influence de la lumière (fonction chlorophyllienne). Se présente sous deux modifications : Oxygène ordinaire (OO) et Ozone (OO^2), auxquels on a voulu ajouter l'antozone.

L'oxygène est un gaz incolore, inodore, insipide, liquéfiable, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, de D = 1,1056.

Rallume une allumette présentant un point en iguition, rend rutilant AzO; non absorbé par KHO, mais par Ph (lentement), le pyrogallate de potasse et le chlorure cuivreux ammoniacal (rapidement).

Préparé principalement, au laboratoire, par calcination d'un mélange de chlorate de potassium et d'un peu de MnO^2; le gaz, lavé avec KHO, perd une trace de chlore :

$$2ClO^3K = 2KCl + 3O^2$$

L'oxygène comprimé à 120 atmosphères, aujourd'hui commercial, est obtenu par oxydation puis désoxydation alternatives de BaO sous l'influence simultanée de la chaleur et d'augmentation puis de diminution de pression.

L'oxygène agit comme oxydant direct (pur ou air), avec dégagement de chaleur et de lumière quand son action est rapide, sans lumière mais toujours avec chaleur quand l'oxydation est lente ou a lieu dans un milieu aqueux (oxydation de AzO, du pyragallol, des tannins, des essences, des débris végétaux, des éléments de nos tissus). Les conditions de milieu peuvent être variables (corps poreux ou divisé, présence de la vapeur d'eau, etc.).

Moyens d'oxydation indirects : 1° action de AzO^3H froid ou chaud ; — 2° fusion avec AzO^3K ou ClO^3K ; — 3° action de Cl, Br en présence de l'eau ; — 4° mélange de $MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O$; — 5° mélange de $Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 4H^2O + O^3$; — 6° mélange de $2MnO^4K + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 3H^2O + O^5$, ou de MnO^4K en solution alcaline.

Action physiologique. — Dans l'acte de la respiration, le sang veineux échange son acide carbonique avec l'oxygène des alvéoles pulmonaires et devient sang artériel ; l'oxygène se fixe sur la matière colorante des globules, l'hémoglobine, qui, réduite dans le sang veineux, repasse à l'état d'oxyhémoglobine; cette absorption n'est donc pas d'ordre purement physique, et si 1cc. de sang absorbe $0^{cc},1226$ d'oxygène, $0^{cc},0279$, c'est-à-dire 1/4 seulement, reste en dissolution physique, $0^{cc},0957$, soit les 3/4, entrant en combinaison avec l'hémoglobine. Cette dernière combinaison est à l'état de tension instable et se défait dans l'intimité des tissus où le sang artériel cède son oxygène aux éléments cellulaires, en même temps qu'il reçoit en retour l'acide carbonique qui résulte de l'oxydation de leurs principes constituants, et repasse à l'état de sang veineux qui retourne au poumon, d'où un cycle continu.

Les animaux peuvent vivre dans l'oxygène pur sans autre symptôme qu'une extrême turgescence du système vasculaire. Certains organismes microscopiques sont tués cependant à son contact (vibrion butyrique). L'oxygène comprimé à plusieurs atmosphères devient toxique pour les animaux supérieurs (P. Bert) ; un moineau plongé dans O à 4 ou 5 atmosphères se refroidit rapidement et meurt avec des convulsions violentes.

Emploi médical. — Préparé et conservé en pharmacie dans des ballons en caoutchouc; fourni en récipients métalliques par l'industrie, comprimé à 120 atmo-

sphères. — Inhalations dans les affections organiques du cœur et des poumons, dans la goutte, le rhumatisme et la gravelle urique pour activer les oxydations internes, et dans certaines intoxications par les gaz : CO^2, CO, AsH^3, etc., pour combattre les nausées et les vomissements de l'anémie, de la grossesse et de la période post-anesthésique. Employé, sur les indications de P. Bert, pour combattre les accidents produits par la raréfaction de l'air dans les ascensions aérostatiques. A été utilisé à l'extérieur, en bains gazeux, pour modifier certaines plaies de mauvaise nature et hâter la cicatrisation.

Préconisé en solution aqueuse sursaturée pour activer la digestion et combattre la polydipsie, les troubles dyspeptiques, etc.

On a considéré l'usage interne des alcalins à faible dose comme un moyen d'oxydation indirecte (Miahle); par analogie avec la non-oxydation de la glucose par CuO et du pyrogallol par l'air, en l'absence de la potasse, on a voulu considérer le diabète et la diathèse urique comme le résultat du ralentissement des oxydations dans l'économie, par suite d'une alcalinité trop faible du sang, défaut auquel on remédierait par l'usage interne des alcalins (sel et eau de Vichy), ou de produits qui, comme les fruits, contiennent des sels alcalins à acides organiques (tartrates, citrates, malates de K, Na) transformés dans le sang en carbonates.

Ozone, $OO^2 = 48$.

Gaz très odorant, qui existe dans l'air loin des habitations, particulièrement au-dessus des bois et des forêts de sapins, et se dégage quand on provoque la décharge en aigrettes ou en étincelles d'une machine électrostatique.

Gaz incolore, d'une odeur phosphorée particulière très irritante, qui oxyde une foule de corps sur lesquels O ordinaire est sans action à la température ambiante.

Oxyde Hg,Ag qui brunit; peroxyde MnO,ThO, qui brunissent; transforme As^2O^3 en As^2O^5, PbS noir en SO^4Pb blanc; décompose IK en KHO et I libre ; oxyde un foule de matières organiques (caoutchouc).

Constitué par 3 vol. d'O condensés en 2 vol., dont 1/3 seulement se montre actif : en effet, la chaleur et le passage à travers des corps poreux inertes, C, MnO^2, verre pilé, le transforment en O ordinaire avec augmentation d'un demi-volume ($2OO^2$ [4 vol.] $= 3O^2$ [6 vol.]); et dans les oxydations qu'il détermine, le volume gazeux ne varie pas (OO^2 [2 vol.] $+ 2IK + H^2O = O^2$ [2 vol.] $+ 2 KHO + I^2$). L'ozone n'est donc qu'un état allotropique de l'oxygène ordinaire.

Produit : 1° dans l'électrisation de O par l'effluve électrique (nombreux appareils de Babo, Houzeau, Thénard, Berthelot, Heumann, etc.); 2° dans l'électrolyse de l'eau d'où il se dégage mélangé à l'oxygène sur l'électrode positive (appareils de Renard); 3° dans l'évaporation rapide de grandes masses d'eau à l'air (bâtiments de graduation pour l'exploitation des eaux salées); 4° dans toutes les oxydations lentes (de Ph à l'air humide, des huiles, des essences, etc.). L'oxygène ozonisé au maximum renferme seulement 21 p. 100 d'ozone.

L'ozone est une fois et demie plus dense que O. Son odeur se perçoit encore pour 0,000 001 dans l'air.

Il est insoluble dans l'eau et l'acide sulfurique; il est absorbé par les essences; celles-ci, en s'oxydant lentement à l'air, se chargent d'ailleurs d'ozone qu'elles dissolvent. Sous une épaisseur de 2 mètres (O ozonisé), il possède une coloration bleue et montre un spectre d'absorption particulier; il a été liquéfié à 125 atmosphères et avec un froid de — 105° en un liquide bleu indigo (Hautefeuille et Chappuis). L'ozone décolore l'indigo bleu, le tournesol, et bleuit la teinture de gaïac.

L'essence de térébenthine qui a absorbé de l'ozone par exposition à l'air, sous l'influence des radiations solaires, ne bleuit pas la teinture de gaïac, bien qu'elle décolore l'indigo et déplace l'iode de IK. Il faut faire intervenir, pour obtenir la réaction, des corps tels que le noir de platine, le globule sanguin, qui, d'après Schœnbein, enlèveraient à l'essence l'ozone dissous et le transporteraient sur la résine de gaïac (Ozonophores).

Ozone atmosphérique. — L'air étant le siège constant de phénomènes électriques, d'oxydations lentes, et d'évaporation de masses d'eau considérables, doit renfermer de l'ozone ; il en contient en effet, mais 1/450000 au maximum; son odeur se manifeste surtout par les temps orageux. L'air est d'autant plus ozonisé qu'il est plus pur, par exemple loin des agglomérations habitées, dans la campagne, au voisinage des bois; l'ozone disparait dans les chambres habitées, les salles d'hôpital, les cours étroites, au voisinage des fumiers, etc. On a prétendu que les épidémies de grippe, de bronchite, etc., coïncident avec une diminution de l'ozone atmosphérique; en réalité, malgré des essais poursuivis depuis de longues années, particulièrement à l'observatoire de Montsouris, on n'a pu établir de relation entre la quantité d'ozone contenue dans l'air et la constitution saisonnière.

Pour constater la présence de l'ozone dans l'air, on utilise diverses réactions, telles que décomposition de IK avec mise en liberté de KHO (papier de Houzeau au tournesol rouge ioduré) et d'iode (papier de Schœnbein, amidonné et ioduré), peroxydation d'un sel thalleux qui devient brun (papier de Bœttger au thallium). L'intensité de la réaction variera, indépendamment de la proportion d'ozone contenue dans l'air, avec une foule de circonstances (orientation, air calme, vent, etc.), et ne lui laissera aucune valeur absolue. On doit doser

l'ozone en fixant le principe actif de 2 à 3 mètres cubes d'air aspiré avec une trompe et mesuré par un compteur à gaz, à travers une solution titrée de As^2O^3, dont on détermine la proportion qui a passé à l'état de As^2O^5; on a trouvé ainsi que 100 mètres cubes d'air contiennent en moyenne 2 milligr. d'ozone, à l'observatoire de Montsouris.

Le maximum ne paraît pas dépasser 250 milligr. par 100 m. c. d'air, dans la campagne.

Usages de l'ozone. — Blanchiment des gravures jaunies; oxydation des aldéhydes dans les alcools d'industrie. — Outre son action destructive des miasmes dans les cas d'épidémies (?), il paraît se comporter comme un antiseptique à l'égard des cultures bacillaires. — Employé en inhalations quotidiennes de 1/4 d'heure d'air ozonisé, dans le tube de Houzeau par exemple, à 0,11-0,12 milligramme de OO^2 par litre, chez les individus cachectiques, tuberculeux et autres, pour remonter le sang en hémoglobine : on inhale ainsi 2 milligr. d'OO^2, dose réputée dangereuse à tort, car l'homme, les animaux et les enfants supportent sans inconvénient ces inhalations pendant plusieurs heures de suite.

Combinaisons de l'oxygène avec l'hydrogène.

Sont au nombre de deux : eau ordinaire H^2O, et eau oxygénée H^2O^2.

Eau, $H^2O = 18$.

L'eau pure, eau distillée, renferme 1 d'H pour 8 d'O en poids, et résulte de la combinaison de 2 volumes d'H avec 1 vol. d'O. C'est un liquide incolore, bleuâtre en masse, inodore, de saveur fade, volatil à 100° sous la pression 760; congelé par le froid, fond à 0°; neutre au tournesol, ne laisse pas de résidu par l'évaporation,

ne trouble pas l'eau de CaO (CO^2), ne précipite pas AzO^3Ag (chlorures), ne brunit pas le réactif de Nessler (sels d'AzH^4).

Dans les corps solides ou liquides, l'eau peut faire partie de la molécule chimique qui, en la perdant, éprouve de profondes modifications dans sa constitution et ses propriétés physiques et chimiques. Ex. :

SO^3 et SO^4H^2, Ph^2O^5 et $Ph^2O^6H^2$, PhO^4NaH^2 et PhO^3Na.

C'est là l'*eau de constitution.*

Dans les corps solides, l'eau peut faire partie de la molécule physique et donne au corps sa couleur, sa forme cristalline; par son départ, les propriétés physiques seules sont modifiées, la constitution et les propriétés chimiques restent les mêmes. Ex. : SO^4Cu, 5 aq. cristallisé et bleu, SO^4Cu blanc et amorphe, CO^3Na^2, 10 aq. cristallisé et efflorescent, CO^3Na^2, 5 aq. poudre amorphe. C'est l'*eau de cristallisation.*

L'eau est le *dissolvant* par excellence; elle dissout les gaz (coefficient de solubilité spécial pour chacun, augmente en poids proportionnellement à la pression, reste constant en volume, diminue avec l'accroissement de température), les liquides (souvent avec dégagement de chaleur et contraction : alcool et eau, SO^4H^2 et $4H^2O$), les solides.

Les corps solides cristallisés très solubles déterminent souvent un notable abaissement de température (AzH^4Cl; $CaCl^2$, 4 aq.). Les corps solubles non cristallisés produisent souvent, au contraire, une sensible élévation de température en reprenant leur eau de cristallisation ($CaCl^2$ sec). La solubilité augmente généralement avec la température (coefficient de solubilité spécial pour chaque point de l'échelle thermométrique); certains corps ont cependant un maximum de solubilité (SO^4Na^2 à $+ 33°$); d'autres sont moins solubles à chaud qu'à froid (sucrate, aconitate de CaO). Les solutions salines saturées ont un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau.

Les solutions aqueuses saturées à chaud laissent cristalliser l'excès de sel par refroidissement; le liquide au repos donne de gros cristaux qui retiennent de l'*eau d'interposition* avec ses impuretés; par l'agitation, on obtient des cristaux élémentaires sans eau interposée (cristallisation brouillée ou en farine) et par suite plus purs. C'est l'eau d'interposition

qui fait décrépiter le sel quand on le chauffe. Les liquides froids au milieu desquels sont déposés les cristaux constituent les *eaux mères* qui retiennent les impuretés ou corps étrangers.

Les sels de même formule chimique, de même forme cristalline et contenant le même nombre de molécules d'eau de cristallisation désignées par (n aq. ou n H^2O) sont isomorphes : aluns à 24 aq., vitriols à 7 aq.

Constitution intime de la solution. — Dans leur solution, la plupart des corps ne semblent pas décomposés par l'eau; mais un certain nombre paraissent subir une dissociation en solution étendue (borate de soude). Ce fait a une grande importance en chimie physiologique, et pourrait expliquer l'action différente qu'exercent certains médicaments d'après les homéopathes, selon leur concentration ou leur dilution extrême, et l'efficacité des eaux minérales qui ne renferment souvent que de très faibles quantités de corps médicamenteux et actifs. En faisant en outre intervenir les lois de l'endosmose et de la dialyse, on pourrait donner une explication de ce fait que le sang alcalin sécrète une urine et un suc gastrique acides; on sait en effet que les liquides acides dialysent plus rapidement que les liquides alcalins, et que, dans une solution de borate de soude dissociée par une grande dilution en acide borique et soude, c'est l'acide borique qui passe dans l'eau extérieure du dialyseur.

Phénomènes de cristallisation dans l'organisme. — On trouve dans la vessie, la vésicule biliaire et l'intestin, des concrétions de forme variable, tantôt volumineuses et peu nombreuses, souvent même uniques, tantôt plus nombreuses mais plus petites : les premiers sont des *calculs*, les autres sont les *sables* ou *graviers*. Ces concrétions résultent d'une cristallisation des principes dissous dans les liquides physiologiques, laquelle a eu pour point de départ un noyau central que l'on aperçoit

en sciant le calcul en deux : ce noyau, qui agit comme le petit cristal dans les solutions sursaturées, est formé d'un corps étranger introduit du dehors (fragment de sonde, grain de blé, etc.), ou qui a pris naissance spontanément dans le liquide (coagulum de sang, de mucus, dépôt calcaire, etc.). Les calculs petits et les graviers peuvent être naturellement expulsés par le canal d'écoulement du liquide, qui est plus ou moins violenté (coliques hépatiques, coliques néphrétiques) ; s'ils séjournent longtemps dans les cavités naturelles, ils sont remplacés par un, deux ou trois calculs plus gros. On explique le phénomène de la manière suivante : La rapidité de dissolution d'un corps dépend de la surface qu'il présente au dissolvant, et cette surface, pour un même poids, est d'autant plus grande que le corps est plus divisé ; si l'on élève la température du liquide, les petits cristaux se redissolvent avant les gros, et quand l'abaissement inverse survient, ce qui reste des gros calculs joue le rôle de noyaux. Au bout d'un certain temps il n'y a plus qu'un ou deux calculs volumineux.

Eau oxygénée, $H^2O^2 = 34$.

Se produit en même temps que l'ozone dans les oxydations lentes, et se trouve dans l'air et dans les eaux de pluie :

$$\underset{\text{oxygène}}{2O^2} + \underset{\text{eau}}{H^2O} = \underset{\text{ozone}}{(OO^2)} + \underset{\text{eau oxygénée}}{H^2O^2}$$

Se prépare industriellement en faisant réagir sur le bioxyde de baryum soit HCl, soit FlH :

$$BaO^2 + 2FlH = BaFl^2 + H^2O^2$$

On obtient un liquide qui dégage jusqu'à 80 fois son volume d'oxygène, et même 150 volumes après concentration dans le vide sec (tension de vapeur plus faible que celle de l'eau).

Liquide incolore, inodore, de saveur irritante, légèrement acide au tournesol quand il est pur ; D = 1,452 ; très instable, et d'autant plus qu'il est plus concentré ; stabilité augmentée par addition de 1 p. 100 d'acide acétique, de chloroforme, de chloral et surtout d'alcool, diminuée au contraire par les alcalis.

Décomposée dans un grand nombre de circonstances en $H^2O + O$:

1° L'O dégagé reste libre ; décomposition par MnO^2, Fe^2O^3, PbO, Pd, Pt, Ag, Cu en poudre, par la fibrine, l'air et les gaz inertes.

2° L'O se porte sur le corps qui provoque la décomposition, et l'oxyde (K, Na, Mg, As, PbS, CuS, FeS, H^2S, IH) ou le peroxyde (BaO, CaO, StO, FeO^2H^2, SnO^2H^2, CuOH).

3° L'O se porte sur un atome d'O du corps mis en présence et donne une molécule d'oxygène libre, le corps étant réduit (Ag^2O, OO^2, MnO^4H, CrO^4H^2).

H^2O^2 est un puissant antiseptique et tue les ferments figurés.

Réactions spéciales. — 1° Coloration bleue de l'amidon par IK pur, en présence d'un peu de SO^4Cu et de SO^4Fe (sensible à 1/10 000 000, Schœnbein) ; — 2° Solution d'acide chromique (ou $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$) à 1 p. 100, vire au bleu et cède sa couleur à l'éther ; — 3° Coloration bleue d'un mélange de teinture de gaïac à 1 p. 100 et de globules sanguins ou de sulfate ferreux.

La valeur de l'eau oxygénée commerciale est appréciée d'après le volume d'O qu'elle dégage dans une cloche fermée en présence d'un peu de soude et de MnO^2.

Usages de l'eau oxygénée. — Blanchiment des vieux tableaux (transforme PbS noir en SO^4Pb blanc), des gravures jaunies ou piquées, des plumes, de la soie grège. — Cosmétique, teint les cheveux en jaune roux ; les produits du commerce peuvent contenir $BaCl^2$, qui a provoqué des accidents consécutifs à une méprise suivie de l'ingestion de H^2O^2. — Employé en médecine comme

antiseptique très efficace, dans les pansements, pour le lavage des plaies et ulcérations à suppuration fétide; à l'intérieur on l'a essayé à la dose maximum de 15 gr. à 10 volumes d'O, dans la septicémie et la pyémie, l'urémie, le diabète, l'érysipèle, les diarrhées chroniques, l'ulcère stomacal, etc.

Caractère de pureté. — Ne doit pas donner le moindre louche après addition d'un peu d'acide sulfurique.

SOUFRE, S = 32.

Très répandu dans la nature, se trouve sous les formes suivantes : 1° Natif, S des solfatares ; — 2° sulfures métalliques ou pyrites (FeS^2, CuS, ZnS, PbS, HgS); — 3° gaz sulfhydrique et sulfures alcalins ou terreux dans les eaux minérales; — 4° sulfates solides (SO^4Ca, SO^4Ba), ou en solution dans les eaux minérales (SO^4Na^2, SO^4Mg); — 5° corps organiques (albumine, taurine, cystine, essences sulfurées).

Employé sous trois formes : S en canons ou cristallisé, S en fleurs amorphe, magistère de S précipité et amorphe.

Corps jaune (magistère blanc), inodore, insipide, fusible à 110°, volatil à 440°, insoluble dans l'eau et l'alcool, sol. dans l'éther, la benzine, le chloroforme et surtout CS^2, soluble également à chaud dans les bases (foies de S), dans les sulfures et sulfites alcalins qu'il transforme en polysulfures et hyposulfites. Brûle à l'air avec production de SO^2 et flamme bleue.

Formes médicamenteuses. — S en fleurs lavé (pour éliminer SO^2), magistère très ténu, tablettes de S, de S et MgO ; à l'extérieur, comme antipsorique, pommade soufrée, pommade d'Helmerich ($S + CO^3K^2$). Les pulvérisations de fleur de soufre sont le remède contre l'oïdium de la vigne.

Réactions du S dans un mélange. — Résidu de l'épuisement de la matière par CS^2 (dissout S cristallisé), chauffé avec un peu de KHO et de nitrobenzine, colore le liquide en rouge; le S mélangé ou combiné (corps organiques, albumine, taurine) est transformé en sulfate par la calcination avec AzO^3K.

Absorption du soufre dans l'économie. — S ingéré dans l'estomac est absorbé, comme le prouvent l'odeur sulfureuse qui s'exhale des personnes qui, depuis quelque temps, en font usage, et les efflorescences de S que l'on voit sur leur peau; le traitement interne par le soufre peut donc être efficace dans certaines affections cutanées et dans les maladies de l'appareil respiratoire. Cette absorption ne peut s'expliquer que par la dissolution de S au contact des alcalis de l'intestin, avec transformation en polysulfure et hyposulfite qui sont entraînés par le sang alcalin et distribués dans tout l'organisme; mais là où la réaction devient acide (poumons, peau), les sels formés sont décomposés avec mise en liberté de $H^2S + S$ (p. 38).

ACIDE SULFHYDRIQUE, H^2S.

Gaz incolore, à odeur caractéristique d'œufs pourris, saveur spéciale; $D = 1,19$; brûle avec flamme bleue et odeur sulfhydrique; soluble dans 1/3 de volume d'eau.

Il noircit le papier imprégné d'acétate de plomb, est absorbé par KOH; la solution ne se colore en bleu ou en pourpre par le nitro-prussiate de Na, qu'en présence d'un alcali.

La solution aqueuse s'oxyde à l'air et laisse déposer du soufre, dont une partie se transforme même en SO^4H^2 :

$$2H^2S + O^2 = 2H^2O + S^2; \qquad S^2 + 2O^3 + 2H^2O = 2SO^4H^2$$

Cette oxydation est activée par les corps poreux et les matières organiques (corrosion et destruction du linge dans les établissements de bains sulfureux).

Agit comme acide faible bibasique, et forme des sels, sulfures, mais est déplacé de leurs solutions par CO^2 de l'air (instabilité des eaux sulfureuses, outre leur oxydation).

Il précipite certaines solutions métalliques à l'état de sulfures insolubles, et agit en outre comme réducteur, en ramenant les acides et les sels du maximum au minimum d'oxydation.

Modes de production. — 1° Existe dans les fumées volcaniques;

2° Se forme dans la réduction des sulfates par les matières organiques, avec déplacement consécutif par CO^2 de l'air :

$$SO^4Ca + C^2 = 2CO^2 + CaS$$

C'est ainsi que se formeraient les eaux sulfureuses froides (Enghien), les émanations de H^2S observées au voisinage des marais et dans les chambres nouvellement plâtrées, les sulfures trouvés dans les produits de l'intestin à la suite de l'ingestion de purgatifs salins. On explique encore, par cette réaction, l'odeur sulfureuse que prennent les eaux séléniteuses conservées dans des vases en bois, dans des bouteilles avec bouchon de liège, ou puisées à l'aide de pompes à conduits en bois.

3° H^2S est un terme constant de la putréfaction des matières albuminoïdes : de là l'odeur des œufs, de la choucroute et des crucifères pourris, des gaz de l'intestin, des fosses d'aisance et des égouts; la production de H^2S au voisinage de l'embouchure des eaux douces dans la mer qui tuerait les organismes de ces eaux.

4° Préparé dans la décomposition des sulfures (FeS) par les acides (HCl ou SO^4H^2 étendus).

Action physiologique. — A dose faible diluée dans l'air, exerce une action modificatrice dans les affections

des voies respiratoires; agit même comme antiseptique en inhalations (tuberculose pulmonaire); à dose un peu plus forte, paralyse les nerfs olfactifs et peut amener la mort par son action spéciale sur l'hémoglobine du sang (méthémoglobine). Le sang est rouge foncé, bleu noirâtre, noir verdâtre en dilution au 1/50 ou au 1/70; les globules sont déchiquetés, et le spectroscope montre la raie caractéristique de la méthémoglobine (entre C et D). Les muscles sont bruns et flasques; la putréfaction se déclare rapidement. La suffocation foudroyante qu'il produit à haute dose est caractérisée du nom de *plomb*, par les vidangeurs; plus dilué dans l'air, le gaz sulfhydrique produit de la dyspnée inspiratoire, des arrêts de la respiration, des convulsions générales, de l'épuisement, et amène enfin la mort avec les signes de la paralysie pulmonaire. A la dose assez variable de 0,06 à 0,37 p. 100 dans l'air, il serait toxique pour l'homme, d'après Poleck et Biefel; les oiseaux surtout y sont très sensibles. — *Contrepoison :* inhalation ménagée de chlore, suivie d'inhalations d'oxygène.

Usage médical. — Inhalations de H^2S, qui se dégage de certaines sources naturelles; — pulvérisations d'une solution obtenue en étendant au litre 150 cc. de solution aqueuse saturée avec de l'eau distillée bouillie et refroidie; cette solution contient de 300 à 400 cc. de gaz dissous par litre; — usage interne des eaux sulfureuses contre les affections de la peau et des muqueuses, etc. (p. 35).

Sulfures : MHS (sulfhydrates), M^2S (sulfures neutres), M^2S^n (polysulfures), sulfures doubles (sulfosels). Les premiers se trouvent dans les eaux sulfureuses alcalines qui contiennent H^2S libre et sont alors colorées en bleu par le nitroprussiate.

Sulfures neutres. — Les sulfures alcalins et alcalinoterreux sont seuls solubles dans l'eau; leur solution, incolore,

jaunit à l'air en se polysulfurant ($2K^2S + O + CO^2 = CO^3K^2 + K^2S^2$), et possède une saveur sulfhydrique. — *Réactions caractéristiques :* 1° HCl à froid ou à chaud dégage H^2S libre sans dépôt de S blanc; — 2° Solution aqueuse + AzO^3Ag, précipité noir de AgS; + nitroprussiate de soude, coloration violet pourpre.

Polysulfures. — Les métalliques sont purs mais insolubles.

Les alcalins, seuls employés en médecine (*foies de soufre*), sont bruns, solides ou en solution, et sont constitués par un mélange de sulfure neutre, polysulfure et hyposulfite. On emploie en bains les foies de soufre calcaire, sodique et surtout potassique (bains de Barèges artificiels à la dose de 100 gr. par bain). Traités par HCl, les polysulfures dégagent H^2S et donnent un précipité de S blanc jaunâtre.

Bisulfure d'hydrogène, H^2S^2. — Liquide jaune huileux, plus lourd que l'eau, correspondant à H^2O^2 et obtenu par la décomposition d'un polysulfure versé dans HCl étendu : $CaS^2 + {}_2HCl = CaCl^2 + H^2S^2$. Il décolore l'indigo et la solution rebleuit par H^2O^2 (réactif de Schœnbein).

Composés oxygénés du soufre.

Acide hydrosulfureux, SO^2H^2.

Préparé à l'état salin par la réduction du bisulfite de oude au contact de Zn :

$$3SO^3NaH + Zn = \underset{\text{hydrosulfite sodique}}{SO^2NaH} + SO^3Na^2 + SO^3Zn + H^2O$$

L'hydrosulfite de soude est un liquide jaune, extrêmement avide d'O qu'il prend à l'air, à l'oxyhémoglobine, à l'indigo bleu, à l'oxyde cuivrique, etc., pour se transformer en bisulfite SO^3NaH.

Est employé pour doser l'O dissous dans les eaux et dans le sang (procédé Rissler et Schutzenberger).

ACIDE HYPOSULFUREUX, $S^2O^3H^2$.

Inconnu en liberté, se décompose aussitôt en SO^3H^2, acide sulfureux, et S blanc jaunâtre. Bibasique.

Hyposulfites neutres, $S^2O^3M^2$. — Existent dans les eaux sulfureuses et résultent de l'oxydation des polysulfures.

Les sels alcalins et terreux sont solubles ; les sels métalliques, insolubles, se dissolvent dans un excès d'hyposulfite alcalin ; leur saveur est salée, amère, puis sulfureuse ; ils sont réducteurs. — *Réactions caractéristiques :* 1° HCl en déplace SO^2 avec dépôt de S ; — 2° solution + AzO^3Ag : précipité blanc, soluble dans un excès de sel alcalin, reprécipité en noir (Ag^2S) par la chaleur.

Le sel de Na, antiseptique, a servi à injecter les cadavres ; il est utilisé en photographie pour dissoudre les sels d'Ag insolubles dans l'eau.

ACIDE SULFUREUX, SO^3H^2.

N'existe qu'en solution aqueuse ; mis en liberté, se scinde en H^2O et SO^2, gaz ou *anhydride sulfureux*.

Gaz incolore, à odeur piquante et suffocante, liquéfiable, très dense ($D = 2,34$), éteignant les corps en combustion, soluble dans l'eau (50 vol. pour 1 d'eau). Décolore le tournesol.

Il verdit le papier chromaté et colore en bleu le papier iodaté (un excès décolore) ; est absorbé par les alcalis et le borax.

Acide bibasique peu énergique, il déplace cependant CO^2 et Bo^2O^3, et fonctionne comme un réducteur énergique.

Gaz irrespirable, il tue tous les organismes aérobies.

Préparé de façons diverses : 1° calcination de S + MnO^2 donne le gaz pur ; — 2° réduction de SO^4H^2 par le charbon, à chaud, donne SO^2 et CO^2 (préparation de la solution aqueuse) ;

3° Grillage de S en fleurs ou combustion de CS^2 dans la lampe de Chiandy-Bey (destruction de tous les parasites dans les lieux habités) ; 1 mètre cube d'air ne peut brûler que 68gr,5 de soufre. — Vendu dans le commerce à l'état liquide.

Usages. — Emploi industriel de SO^2 pour la fabrication de SO^4H^2, la production du froid (Pictet). — Blanchiment des chapeaux de paille, des lainages; enlèvement des taches, etc.; l'action décolorante, basée sur une réduction, n'est que momentanée, la matière récupérant à l'air l'oxygène soustrait. — Soufrage des tonneaux (combustion de mèches soufrées) pour détruire les germes. Muttage des vins, pour enrayer la fermentation alcoolique des moûts sucrés. — Fumigations dans les habitations, les hôpitaux, les casernes, pour détruire les germes et les parasites de toutes tailles : on brûle au minimum, dans la pièce *bien close* par des bandes de papier collées sur les joints des portes et fenêtres, de 16 à 25 grammes, au maximum 70 gr. de S par mètre cube d'air; la pièce doit rester fermée 24 heures, puis être largement aérée. — Inhalations essayées contre la tuberculose pulmonaire, et fumigations contre la gale.

Sulfites : SO^3M^2, SO^3MH (bisulfites). — Les sels alcalins sont solubles dans l'eau; les autres se dissolvent dans l'eau chargée de SO^2; la solution a une odeur (bisulfite) et une saveur sulfureuse et se sulfatise peu à peu à l'air. — *Réactions caractéristiques :* 1° SO^4H^2 et HCl en déplacent SO^2; — 2° la solution donne, avec AzO^3Ag, un p.p. blanc soluble dans un excès de sulfite et noirci à chaud; — 3° solution + $FeCl^3$, coloration rouge à froid, disparaissant par HCl.

Les sulfites neutres sont antiseptiques; on s'est servi des sels de Na et Mg pour le lavage des plaies, de Mg pour l'injection conservatrice des cadavres, de Na et Ca dans la vinification pour éviter la fermentation alcoo-

lique des moûts de raisin encore sucrés, et la brasserie pour assurer le nettoyage parfait des fûts.

ACIDE SULFURIQUE, SO^4H^2.

Liquide incolore (noirci par les matières organiques), inodore, oléagineux (huile de vitriol), très lourd ($D=1,84$), volatil à 325°, très avide d'eau (dessiccateurs à SO^4H^2), très soluble dans l'eau avec forte élévation de température, dans l'alcool et l'alcool éthéré (séparation des sulfates).

S'empare de l'eau préexistante ou des éléments de l'eau dans certains corps (sulfate de Cu à 5 aq. bleu, transformé en sel anhydre blanc; carbonisation des hydrocarbonés : bois, sucre, etc.). Acide bibasique le plus énergique, déplace tous les autres à froid ou à chaud.

L'acide du commerce renferme diverses impuretés, notamment AzO et Az^2O^3, et surtout As^2O^5 qui provient de l'arsenic des pyrites et que SO^4H^2 entraîne dans toutes les préparations auxquelles il sert.

Emploi médical. — 1° Action caustique contre les tissus de mauvaise nature; on l'applique avec un pinceau d'amiante, ou incorporé au safran (Velpeau), au charbon (Ricord); l'acide sulfurique est un caustique coagulant qui produit une eschare brunâtre comme celle de HCl; — 2° action astringente de la solution étendue, comme hémostatique interne : élixir acide de Haller (SO^4H^2 et alcool *aa*), eau de Rabel (SO^4H^2 1, pour alcool 3), limonade sulfurique à 1/1000. — Poison corrosif, à action toute locale. — *Contrepoisons :* lait, albumine, magnésie, savon.

L'*acide de Nordhausen* est une solution d'anhydride sulfurique SO^3 dans l'acide ordinaire SO^4H^2.

Sulfates, SO^4M^2, SO^4MH. — Les bisulfates sont tous solubles dans l'eau; les sels neutres sont tous solubles, sauf

celui de baryum (insoluble), et ceux de Pb, Ag, Hg', St, Ca (peu solubles). Ils sont tous insolubles dans l'alcool, sauf SO^4H^2 des bisulfates et le sulfate ferrique. — *Réactions caractéristiques :* 1° Calcinés au chalumeau, sur le charbon, laissent un résidu de sulfure qui, humecté de HCl, noircit le papier plombique ; — 2° solution + $(AzO^3)^2Ba$, donne un précipité blanc insoluble dans AzO^3H étendu d'eau.

MÉTALLOIDE TRIVALENT

BORE, Bo = 11.

Nous intéresse par son dérivé oxygéné, l'acide borique, et ses sels, les borates.

Acide borique, BoO^3H^3.

Existe en liberté dans l'eau des *lagoni* de Toscane, d'où on le retire, et sous la forme de sels divers : le borate de soude se trouve dans certains lacs, dans les eaux alcalines de Vichy et sulfureuses de Luchon et des Pyrénées.

Écailles nacrées, grasses au toucher, inodores, à saveur acidule, solubles dans 26 parties d'eau froide et 3 d'eau bouillante.

Soluble dans l'alcool qui brûle avec une flamme bordée de vert. Fond au rouge et dissout alors les oxydes métalliques en donnant des perles diversement colorées. Fonctionne comme acide tribasique.

Usage médical. — Très employé aujourd'hui en solution aqueuse, comme antiseptique inoffensif : gargarismes, lotions oculaires, injections nasales, vaginales, etc. ; préconisé dans le traitement intus et extra de l'anthrax et de la furonculose ; employé contre l'eczéma. Insufflations de la poudre dans les affections de la gorge et des muqueuses.

Borates, BoO^3M^3 et autres formules très variées. — Les borates alcalins seuls sont solubles dans l'eau, et leur solution a une réaction alcaline faible. Le seul employé en médecine est le borax ou borate de soude, dont la solution aqueuse très étendue se comporte comme un mélange dissocié d'acide et de base libre (précipité brunâtre par AzO^3Ag et dialyse d'acide borique).

Réactions caractéristiques : 1° SO^4H^2 à chaud : solution qui, refroidie, additionnée d'alcool et enflammée, brûle avec une flamme verte; — 2° solution + $(AzO^3)^2Ba$, précipité blanc soluble dans AzO^3H très étendu; — 3° solution concentrée + AzO^3Ag, précipité blanc soluble dans AzH^3 et AzO^3H étendu.

MÉTALLOIDES TRI- OU PENTAVALENTS

AZOTE, Az = 14.

Constitue les 4/5 de l'air, dont il forme le résidu quand on a absorbé l'oxygène.

Gaz incolore, inodore, insipide, incombustible et éteignant les corps en combustion, ne possède que des propriétés négatives et n'est absorbé par aucun réactif.

Action physiologique. — L'azote pur n'entretient pas plus la vie que H, mais n'est toxique que par l'absence d'oxygène. On admet que l'air expiré contient un peu plus d'azote que l'air inspiré, l'excédent provenant des matières organiques azotées; mais cet excédent, s'il est réel, est extrêmement faible.

AMMONIAQUE, AzH^3.

Gaz incolore, d'odeur vive et suffocante, très difficilement combustible, bleuissant le papier rouge de tournesol, fumant au contact de HCl, très soluble dans l'eau (740 p. 1 d'eau, à 15°), dans l'alcool, l'éther.

La solution aqueuse constitue l'*alcali volatil*, ammoniaque du commerce; celle du Codex a une densité de 0,92 et contient le cinquième de son poids de gaz, qui se dégage constamment à l'air. Cette solution se comporte comme une base alcaline caustique, et l'on admet qu'elle renferme l'*hydrate d'ammonium* $HO.AzH^4 = AzH^3 + H^2O$. Pure, elle est incolore et ne laisse pas de résidu par l'évaporation.

Origine et modes de production. — Existe dans l'air à l'état libre ou combinée à CO^2, AzO^3H, AzO^2H, et provient de la putréfaction des matières organiques azotées à la surface du sol; 1 million de kil. d'air contient 98 gr. AzH^3 pendant le jour et 169 gr. pendant la nuit. Cette ammoniaque, condensée dans l'eau de pluie, la neige, pénètre dans le sol, et l'eau, entraînant en outre avec elle celle qui imprègne déjà le sol, va dans les couches sous-jacentes former les sources. Ceci explique la présence, dans les eaux de puits, de sources, etc., sinon d'ammoniaque, du moins de ses produits d'oxydation au contact de l'air et de matières poreuses, les acides azoteux et azotique.

La production de AzH^3 par la décomposition des matières organiques azotées peut s'effectuer diversement : 1° par distillation sèche qui donne, outre AzH^3, des produits cyaniques; — 2° par distillation sèche au contact de la chaux sodée : tout l'azote se dégage à l'état d'AzH^3 (dosage d'Az dans les matières organiques); — 3° par hydratation, sous l'influence des bases ou des acides forts [$CH^4Az^2O + 2H^2O = CO^3 (AzH^4)^2$]; — 4° par hydratation (analogue à la précédente) sous l'influence de bactéries spéciales, ferments putrides, microcoques urophages, etc.

Employée dans l'industrie comme dissolvant : carmin, graisses, etc., et dans les machines à glace de Carré.

Usages médicaux. — 1° Inhalations, à l'orifice d'un flacon de solution ou de sel volatil d'Angleterre, contre

les syncopes, les effets irritants de Cl, Br et de tous les gaz acides (SO^2, H^2S, HFl, etc.), dans les laryngites, angines et coryzas chroniques. Contrepoison de CO^2; neutralise, par projection, l'action nuisible de CO^2 dans un lieu clos, cave, puits. — 2° Solution : en *ingestion*, quelques gouttes très diluées (10 à 20) pour dissiper les premiers symptômes de l'ivresse et combattre la chorée alcoolique : eau de Luce; en *injection*, pour combattre le météorisme des bêtes à cornes dû à un dégagement considérable de CO^2 dans la panse. — Application locale pour atténuer les effets des piqûres de guêpes, chenilles, cousins, fourmis, orties (le cuisant paraît dû à l'action d'acides organiques), et pour produire soit une rubéfaction, soit une vésication, suivant la durée de l'application; les formes employées sont : liniment ammoniacal (AzH^3 + huile), pommade de Gondret (AzH^3 et axonge), baume Opodeldoch (AzH^3, savon, camphre et alcoolatures), cataplasme ammoniacal (mélange de AzH^4Cl + CaH^2O^2, séparé de l'épiderme par un linge).

Action toxique. — Corrosif alcalin; les muqueuses des premières voies ont un aspect molluscoïde. L'inhalation des vapeurs ammoniacales (fabrication des miroirs, du gaz d'éclairage, de la laque de cochenille, dépôts de guano, impression du coton) produit des troubles généraux à la dose de 2 à 3 p. 1000 dans l'air; à 20 ou 30 p. 1000, la mort survient après de vives souffrances, une violente dyspnée et des convulsions. La muqueuse respiratoire est enflammée et ramollie et la cornée est trouble. — *Contrepoisons :* liquides acides, vinaigre, jus de citron.

Dérivés oxygénés de l'azote.

Protoxyde d'azote, Az^2O.

Gaz incolore, inodore, de saveur sucrée, liquéfiable, soluble dans son volume d'eau;

Entretient la combustion et rallume une allumette présentant un point en ignition, mais n'est pas absorbé par Ph, le pyrogallate potassique, et ne rend pas rutilant le bioxyde d'azote (distinction d'avec O).

Action physiologique. — L'action hilarante n'a plus été constatée depuis Davy. Le protoxyde d'azote ne peut entretenir la vie, pas plus que Az ou H, à moins qu'il ne soit mélangé de 1/5 d'oxygène, auquel cas il agit comme anesthésique. Il est employé par les dentistes mélangé simplement à l'air, mais a provoqué des accidents. L'emploi du protoxyde d'azote a été étudié par Paul Bert, qui a démontré qu'il agit sur les centres nerveux, mais non sur le cœur et les centres respiratoires, et a pu le substituer au chloroforme pour les grandes opérations de chirurgie en observant les conditions suivantes : pour que l'anesthésie se produise, le sang doit contenir près de la moitié de son volume de Az^2O (45 p. 100 au minimum) : on arrive à ce résultat en faisant un mélange de 5/6 Az^2O et 1/6 O, qu'on inhale sous une pression de 6/5 d'atmosphère, ou de 1/2 d'Az^2O et 1/2 d'air sous la pression de 2 atmosphères, ce qui fait 1 atmosphère pour la pression partielle de Az^2O et 1/5 pour celle de O. Il faut opérer dans une chambre à air comprimé sous la pression voulue, où se trouvent malade, opérateurs et réservoir à mélange gazeux. Dans ces conditions, l'anesthésie se produit en 1 à 2 minutes, et peut être prolongée sans le moindre accident pendant plus d'une heure. La vie végétative reste seule indemne;

la sensibilité et la volonté réapparaissent dès la 3e ou la 4e inspiration à l'air libre, sans aucun trouble consécutif. Pour l'àvulsion dentaire avec insensibilisation, on devrait se servir, non pas de protoxyde d'azote pur, mais d'un mélange préalablement dosé de 4/5 de ce gaz avec 1/5 d'O.

On a conseillé aussi l'usage de siphons remplis d'eau chargée de Az^2O sous pression et improprement nommée *eau oxyazotique*, comme agent d'oxydation dans la goutte, le rhumatisme, la gravelle urique ; en réalité, cette eau agit uniquement comme un diurétique très efficace.

Préparé par décomposition à chaud de $AzO^3 AzH^4$ qui donne $2H^2O + Az^2O$. On lave le gaz à travers une solution de sulfate ferreux pour le priver de bioxyde d'azote.

On le conserve soit en ballonnets, soit en siphons d'eau chargés sous pression, soit en tubes métalliques où il est liquéfié. C'est sous cette dernière forme que le livre le commerce; un détendeur spécial donne un dégagement de gaz sous la pression ambiante.

Bioxyde d'azote, AzO.

Gaz incolore, mais absorbant immédiatement l'oxygène de l'air pour se transformer en *vapeurs rutilantes*, très irritantes, AzO^2; produit dans la plupart des réactions des métaux sur l'acide azotique (décapage, gravure à l'eau-forte, etc.).

Acide azoteux, AzO^2H.

Existe à l'état salin dans l'air, dans l'eau de pluie et dans les eaux terrestres (puits, sources, rivières, etc.); dans ces dernières il peut provenir d'une oxydation incomplète de l'ammoniaque.

On recherche les azotites en opérant sur 100cc d'eau, qu'on

additionne soit d'iodure de potassium amidonné, soit de chlorhydrate de métaphénylènediamine $C^6H^4(AzH^2)^2$ et de quelques gouttes d'acide sulfurique pur; dans le premier cas, on obtient une coloration bleue, dans le second une coloration brune plus ou moins intense, suivant les proportions de nitrites (dosage colorimétrique).

Acide azotique, AzO^3H.

Liquide incolore, fumant à l'air, de D= 1,52, volatil à 86°, mais avec décomposition partielle en AzO^2, H^2O et O; la lumière agit de même, et les vapeurs rutilantes AzO^2 s'y dissolvent et le colorent en jaune rougeâtre (*acide rutilant*). Additionné d'un peu d'eau, il n'est plus décomposé par la lumière et reste blanc.

L'acide dit quadrihydraté $(AzO^3H)^2.3H^2O$ est un hydrate défini, contenant 70 p. 100 d'acide, de D = 1,42, volatil à 123°. L'acide du commerce marque de 1,33 à 1,38, et l'eau-forte 1,22. C'est un acide énergique en même temps qu'un **puissant oxydant**; dans ce dernier cas, il est décomposé avec production très fréquente de vapeurs rutilantes très irritantes (AzO^2).

Préparé par déplacement d'un azotate au moyen de l'acide sulfurique, à chaud.

Caractérisé par un dégagement de vapeurs rutilantes quand on le chauffe avec Cu, — par la coloration rose du sulfate ferreux en cristaux, ou d'une solution aqueuse de brucine, après addition d'acide sulfurique pur, et par la coloration bleue de la solution sulfurique de diphénylamine $(C^6H^5)^2AzH$.

Action physiologique. — C'est un corrosif qui coagule l'albumine, mais non les peptones, et corrode les tissus animaux, épiderme, poils, plumes, muqueuses, en les colorant en jaune; la tache indélébile vire à l'orangé par AzH^3; à l'intérieur, concentré, poison corrosif. — *Contrepoisons :* les mêmes que pour SO^4H^2.

Emploi médical. — 1° A l'extérieur, comme caustique contre les productions épidermiques, verrues, poireaux, etc., contre les plaies envenimées, les morsures

de chien enragé; employé aussi sous forme de pommade oxygénée (axonge et AzO^3H, 50 p. 6) moins énergique; — 2° à l'intérieur, à dose très diluée contre les éruptions cutanées, dartres, etc., et dans le diabète, le scorbut, l'albuminurie : limonade nitrique à 2 p. 1000, esprit de nitre dulcifié (alcool et AzO^3H, 3 p. 1).

Azotates, AzO^3M'. — Existent en énormes quantités dans le sol, à l'état de sel sodique (nitre du Pérou et du Chili).

Ils se trouvent encore dans les eaux potables où ils constituent le produit d'oxydation ultime de l'ammoniaque, sous l'influence d'un microbe très abondant dans les terres arables et les eaux d'égout et détruit à 100° (SCHLŒSING et MUNTZ).

Sels anhydres en général, tous solubles dans l'eau faiblement acidulée par AzO^3H; *sous-nitrates*, sels basiques tels que celui de bismuth AzO^3 (BiO) solubles dans l'eau fortement acidulée et reprécipités par un grand excès d'eau. — *Réactions caractéristiques :* 1° fusent par calcination sur le charbon au chalumeau; — 2° chauffés avec SO^4H^2 et une planure de cuivre, vapeurs acides rutilantes; — 3° mêmes réactions que AzO^3H avec le sulfate ferreux ou la brucine; — 4° solution sulfurique de diphénylamine, étendue d'eau, donne une belle coloration bleue (également avec les azotites, réaction microscopique).

PHOSPHORE, Ph = 31.

Existe sous deux modifications allotropiques : Ph blanc et Ph rouge.

1° **Phosphore blanc.** — Morceaux d'un blanc jaune, d'aspect corné; mou comme de la cire, mais cristallisable, à odeur d'ozone dans l'air humide, fusible à 44°,5, volatil à 290° dans un gaz inerte; insoluble dans l'eau et l'alcool, plus soluble dans l'éther, les huiles grasses et essentielles, la glycérine, la benzine, très soluble dans

le sulfure de carbone; D = 1,83. Doit être conservé et manié sous l'eau; s'enflamme spontanément dans l'air et donne des brûlures très douloureuses et très longues à guérir (badigeonnages au liniment oléo-calcaire). Extrêment oxydable, agit comme réducteur dans un grand nombre de réactions.

Il absorbe O de l'air et luit dans l'obscurité, excepté en présence de vapeurs d'alcool, térébenthine, etc., et précipite Cu, Ag, Hg, de leurs solutions salines.

Action sur l'économie. — L'absorption continue des vapeurs produit une intoxication spéciale, avec nécrose du maxillaire inférieur. Absorbé par le tube digestif, il agit d'abord comme irritant local violent (vomissements à odeur alliacée, ulcérations et perforations de l'estomac, coliques, diarrhée, soif intense), mais pénètre dans le sang à la suite d'une transformation analogue à celle de S (p. 35), abaisse la température, déprime les forces, provoque des crampes musculaires puis du collapsus, et détermine une dégénérescence graisseuse rapide du *cœur*, de la langue, des *muscles*, des *reins* et du foie; les sels biliaires passent dans le sang, détruisent le globule sanguin et mettent l'hémogloline en liberté; celle-ci apparaît dans les urines, qui sont albumineuses et ictériques; le malade meurt dans le coma. La *dose toxique*, chez un chien de 12 à 15 kil., est de $0^{gr},002$ en injection glycérique sous cutanée (FELTZ et RITTER). — *Contrepoisons :* 1° Contre l'absorption lente des ouvriers en allumettes, soins hygiéniques : atmosphère de l'atelier mélangée de chlore; lavage des mains et de la figure à l'eau chlorée étendue, après le travail, et changement de vêtements; 2° contre l'ingestion : émétiques énergiques, et peut-être essence de térébenthine autrefois conseillée, puis inhalations d'oxygène.

2° **Phosphore rouge.** — Poudre rouge brun, amorphe, inodore; non lumineux à l'air, peut être conservé à sec; D = 2,14; insoluble dans tous les dissolvants de Ph blanc; s'enflamme par le frottement quand il est mélangé à un oxydant (ClO^3K, AzO^3K); absolument inoffensif.

Le phosphore blanc se retire du phosphate de chaux des os; le phosphore rouge se produit quand on maintient le phosphore blanc à 250°, sous pression, dans une atmosphère d'azote. Le phosphore est très répandu dans la nature, et se trouve à l'état de phosphates dans les terres, les végétaux et les animaux : phosphates fossiles du sol (coprolithes), phosphates alcalins des céréales, du lait et du sang, phosphate de chaux des os, etc.

Emploi médical du phosphore blanc. — Utilisé dans le traitement des affections nerveuses ou comme aphrodisiaque, en solution dans une huile végétale ou dans la glycérine, sous la forme de capsules ou en pilules.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

Trois formes, PhH^3 gazeux, PhH^2 liquide et Ph^2H solide.

Hydrogène phosphoré gazeux, PhH^3. — Gaz incolore, à odeur alliacée, spontanément inflammable quand il contient PhH^2, combustible avec flamme verte donnant des raies spéciales au spectroscope; propriétés réductrices, formes des sels métalliques, **phosphures** qui, traités par un acide, dégagent PhH^3 et donnent un sel du métal.

Résulte de la décomposition d'un phosphure par un acide (non inflammable à froid) ou du phosphure de calcium par l'eau (inflammable).

Gaz extrêmement vénéneux et sans contrepoison réel.

Dérivés oxygénés du phosphore.

Acide hypophosphoreux, PhO^2H^3.

Acide triatomique et bibasique (H^2:PhO.OH), forme une seule classe de sels :

Les **hypophosphites** neutres, dont ceux de sodium et calcium, employés en médecine, nous intéressent seuls.

Ces sels sont solubles dans l'eau. — *Réactions caractéristiques :* 1° calcinés sur le charbon, brûlent comme le phosphore avec odeur phosphorée ; — 2° la solution aqueuse ne précipite pas par l'azotate de baryum, mais réduit en noir le nitrate d'argent et en rouge (Cu^2H^2) l'acétate de cuivre.

Les hypophosphites ne sont pas toxiques : à la suite de leur ingestion, ils passent inaltérés dans les urines.

Acide phosphoreux, PhO^3H^3.

Acide triatomique et bibasique : [H.PhO:$(OH)^2$]. Liquide sirupeux, incristallisable, très acide, qui prend naissance dans l'oxydation lente du phosphore à l'air humide : on obtient ainsi l'**acide phosphatique**, mélange d'acides phosphoreux et phosphorique, dont les propriétés réductrices sont utilisées dans l'analyse.

Les phosphites PhO^3M^2H ne sont pas toxiques; les sels alcalins sont solubles ; pas d'usage médical.

Acides phosphoriques.

Par sa combustion vive dans l'air sec, Ph se transforme en *anhydride phosphorique*, Ph^2O^5, neige blanche, très déliquescente, qui se combine d'abord avec une molécule d'eau pour donner l'*acide métaphosphorique*, PhO^3H, puis avec une nouvelle pour donner finalament l'*acide phosphorique*, PhO^4H^3. Ce dernier se transforme, par déshydratation au rouge, en *acide pyrophosphorique*, $Ph^2O^7H^4$.

La solution aqueuse d'acide métaphosphorique est un excellent réactif de coagulation de l'albumine.

Acide phosphorique (ortho), $PhO^4H^3 = O{:}Ph{:}(OH)^3$.

Rarement cristallisé ; ordinairement employé en solution sirupeuse qui ne coagule pas l'albumine.

Acide énergique, triatomique et bibasique. Préparé en traitant la cendre d'os par SO^4H^2 sans excès et dissolvant l'acide phosphorique par l'alcool qui laisse le sulfate de chaux insoluble.

Réactions caractéristiques : 1° Ne précipite l'azotate de baryum en blanc et celui d'argent en jaune qu'après neutralisation par AzH^3; les deux précipités sont solubles dans AzO^3H ; — 2° précipite à froid la mixture magnésienne, et à chaud la solution nitrique de molybdate d'ammonium (en jaune).

Emploi médical. — L'acide du Codex a pour densité 1,45 et contient 62,6 p. 100 d'acide PhO^4H^3. Rarement employé comme caustique; en limonade à 2 p. 1000 dans les maladies des os, de la vessie (urines alcalines), les affections fébriles.

Phosphates, PhO^4M^3 basiques, PhO^4M^2H neutres, PhO^4MH^2 acides. Les phosphates acides sont tous solubles dans l'eau; les phosphates neutres et basiques des métaux alcalins sont seuls solubles et la solution des derniers bleuit le tournesol.

Les phosphates insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'eau acidulée fortement par l'acide azotique et même par l'acide chlorhydrique ou l'acide lactique (dissolution de la poudre de phosphate de chaux dans le suc gastrique acide).

Réactions caractéristiques : 1° Les phosphates solubles sont précipités par la mixture magnésienne (mélange de chlorure ammonique, chlorure de magnésium et ammoniaque) sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien PhO^4MgAzH^4, blanc et cristallisé en couvercles de cercueil ; — 2° la solution azotique de tous les phosphates, chauffée avec

un grand excès de molybdate d'ammonium, donne un précipité jaune-serin de phosphomolybdate d'ammonium.

ARSENIC, As=75.

Corps solide d'aspect métallique, formé de cristaux brillants, d'un gris d'acier, très cassants, qui se subliment sans fondre entre 449 et 450°, en donnant à l'air des fumées blanches à odeur alliacée. Se conserve inaltéré dans l'eau purgée d'air; dans l'eau aérée, se revêt d'une couche gris terne de sous-oxyde, qui se dissout dans l'eau et lui communique des propriétés toxiques.

Presque inattaqué par HCl, il se dissout rapidement dans l'acide azotique, l'eau régale, les hypochlorites alcalins, qui le transforment en acide arsénique.

N'est pas toxique.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

Existe sous deux formes : AsH^3 gazeux, As^2H (?) solide.

Hydrogène arsénié gazeux, AsH^3. Gaz incolore, à odeur alliacée, insoluble dans l'eau, combustible avec flamme livide, en donnant, si on écrase la flamme avec une soucoupe froide, H^2O et As qui se dépose en noir, et si la combustion est libre, H^2O et des fumées blanches alliacées de As^2O^3, acide arsénieux. Décomposé au rouge en As métallique et H (appareil de Marsh). Réduit en noir les sels d'argent.

Se forme dans la réduction de tous les dérivés oxygénés (mais non sulfurés) de l'arsenic par l'hydrogène naissant. Quand il prend naissance en présence de dérivés nitrés, ou sous pression, il se transforme en hydrure solide et brun qui reste fixé sur le zinc, dans le générateur d'hydrogène; l'action des dérivés nitrés est

détournée par les matières organiques, le sucre par exemple, sur lesquelles elle se porte.

Gaz excessivement toxique, il a causé plusieurs morts (Gehlen) après des coliques atroces, de violentes douleurs cérébrales et des pissements de sang. — Pas de *contrepoison* efficace ; inhalations d'oxygène.

Dérivés oxygénés de l'arsenic.

Anhydride arsénieux, As^2O^3.

Masses blanches, lourdes, opaques et cristallisées à la surface, vitreuses à l'intérieur. La variété vitreuse est trois fois plus soluble que les parties opaques dont la poudre cristalline se mouille difficilement et se dissout dans 108 parties d'eau froide ; beaucoup plus soluble dans l'eau acidulée par HCl et dans les solutions d'alcalis et de carbonates alcalins.

Calciné sur le charbon, se volatilise avec fumées blanches à odeur alliacée (caractère commun à tous les dérivés de l'arsenic) ; dans un tube, se sublime sans odeur.

Acide très faible, en solution aqueuse, il est cependant un caustique puissant employé à l'extérieur (caustique du frère Cosme : As^2O^3 + orpiment ; caustique de Rousselot : As^2O^3 + sang-dragon). Employé également à l'intérieur (granules de 1 milligr., pilules asiatiques de 5 milligr.)

Arsénites, AsO^3M^2H. — Même solubilité que pour les phosphates (p. 53).

On emploie en médecine l'arsénite de potassium (liqueur de Fowler à 1 p. 100 d'As^2O^3, et solution de Devergie à 2 p. 1000). L'arsénite ferreux existe dans certaines eaux minérales ferrugineuses ; le sel de Cu

entre dans les verts de Scheele et de Schweinfurth. Le savon arsenical de Bécœur (savon + As^2O^3) assure la conservation des animaux empaillés.

Réactions caractéristiques : 1° solution acidulée + H^2S, donne un précipité jaune, d'orpiment très soluble dans AzH^3 ; — 2° AzO^3Ag dans la solution neutre donne un précipité jaune, soluble dans AzH^3 et AzO^3H ; — 3° solution + SO^4Cu + KHO, précipité de vert de Scheele.

Acide arsénique, AsO^4H^3.

Corps blanc, déliquescent, très acide, non volatil, réduit par l'acide sulfureux en As^2O^3.

Acide plus énergique que ce dernier, il est cependant moins toxique, et ne provoque pas de réaction locale notable du côté de l'estomac.

Réaction caractéristique : est précipité en rouge brique par l'azotate d'argent ammoniacal.

Arséniates, formules analogues à celles des phosphates et solubilité identique.

Sont usités en médecine : les sels de Na (liqueur de Pearson), K, Fe'', AzH^4.

Réactions caractéristiques : 1° solution acidulée + H^2S, précipité jaune extrêmement lent à se former ; —2° AzO^3Ag, précipité rouge brique soluble dans AzH^3 et AzO^3H; — 3° donne, avec la mixture magnésienne (p. 53), un précipité blanc de AsO^4MgAzH^4.

Sulfures d'arsenic.

Bisulfure, réalgar, natif, As^2S^2 ; — masses vitreuses rouge brun, à cassure conchoïde. Grillé sur le charbon, donne des fumées blanches de As^2O^3 alliacées, mêlées de SO^2; est transformé par les alcalis en arsénite et sulfoarsénite solubles et AsH^2.

Absorbable et toxique, il est usité comme fébrifuge dans la médecine populaire, en Algérie.

Trisulfure, orpiment, natif, As^2S^3; — masses volumineuses jaunes, à cassure conchoïde, (par fusion), ou poudre jaune (par précipitation). Se comporte sur C comme le précédent; la poudre fine précipitée est seule attaquable par l'eau bouillante et dissoute à l'état de As^2O^3 avec dégagement de H^2S; est également soluble dans AzH^3.

Sulfoarsénites et Sulfoarséniates, dérivés salins des acides correspondants AsS^3H^3 et AsS^4H^3, dont les sels calciques ont été employés en médecine dans la phtisie.

Emploi médical et action physiologique des composés arsenicaux. — Outre son emploi comme escharotique, l'acide arsénieux sert en inhalations (fumées de cigarettes) contre l'asthme, et à l'intérieur comme reconstituant et fébrifuge, ainsi que contre la plupart des affections cutanées. Dans le Tyrol, les montagnards sucent de l'arsenic blanc opaque, grâce auquel ils acquièrent de l'embonpoint en même temps qu'une grande élasticité musculaire et une vigueur des poumons qui leur permet l'ascension des montagnes sans la moindre fatigue. Des effets analogues s'observent d'ailleurs sur les chevaux.

Tous les dérivés arsenicaux font partie de la médication altérante; leur emploi doit être surveillé à cause des accidents d'intolérance; ils sont tous toxiques et l'acide arsénieux (arsenic blanc) tient toujours la tête de la liste des poisons employés dans un but criminel.

Dans l'*intoxication aiguë*, le patient est pris de coliques atroces, de vomissements énergiques, de diarrhée et d'une anurie excessivement douloureuse; la figure prend le facies hippocratique, le corps se refroidit, le cœur faiblit et s'arrête dans une syncope, ou bien après

un ou deux vomissements, le malade tombe dans le coma, et la mort clôt la scène : ce dernier cas se présente surtout avec les solutions aqueuses dont l'absorption est rapide. Dans l'*intoxication chronique* (usage prolongé de As^2O^3, vapeurs arsenicales des cristalleries, etc.) il ne se produit guère, pendant la vie, qu'un amaigrissement progressif avec teinte subictérique du visage, et quelquefois des vomissements ; mais l'autopsie révèle une dégénérescence graisseuse du *foie*, du cœur, du diaphragme et des *reins* (Saikowski) ; la vésicule biliaire est pleine, et, comme dans l'empoisonnement phosphoré, le sang est plus riche en graisse et en cholestérine, le globule est altéré et l'hémoglobine extravasée (Feltz et Ritter). — La *dose toxique* des dérivés les plus usuels, calculée par kilogr. d'animal est, d'après Rouyer : $0^{gr},003$ pour l'acide arsénieux, 0,004 pour les arsénites alcalins; 0,005 pour les arseniates; Taylor donne les chiffres de $0^{gr},13$ à 0,19 de As^2O^3 pour les adultes. — Le *contrepoison* réel de toutes les préparations arsénicales est formé, non pas par l'hydrate ferrique gélatineux d'ailleurs très instable, mais par un mélange de chlorure ferrique et de magnésie gélatineuse en excès, qui neutralise les liquides acides de l'estomac et précipite l'acide arsénieux ou arsénique à l'état de sel ferrique insoluble dans un milieu alcalin ; on vide ensuite l'estomac par un vomitif ou par la pompe gastrique.

ANTIMOINE, Sb = 122.

Métal brillant, blanc bleuâtre, lamelleux, très cassant, fusible à 450° et très difficilement volatil ; inaltéré par l'air et l'eau.

Presque inattaqué par HCl concentré, il est dissous par

l'eau régale, et transformé par l'acide azotique en une poudre blanc jaunâtre presque insoluble de Sb^2O^4 et Sb^2O^5.

Bien porphyrisé, il est cependant un peu attaqué qar les acides étendus, surtout organiques, et par les solutions salines (antimoine porphyrisé de Trousseau, anciennes pilules perpétuelles). Entre dans la composition de certains alliages : caractères d'imprimerie, métal anglais servant à faire des ustensiles de cuisine (théières) qui peuvent être attaqués par les liquides acides et devenir dangereux.

Hydrogène antimonié, SbH^3.

Gaz incolore, inodore, combustible avec production de H^2O et fumées blanches inodores de Sb^2O^3.

Produit de réduction de tous les dérivés oxygénés de l'antimoine par l'hydrogène naissant, il est décomposé au rouge, comme AsH^3, en Sb métallique et H (appareil de Marsh).

Dérivés oxygénés de l'antimoine.

Anhydride antimonieux, Sb^2O^3; — blanc, amorphe ou cristallisé en aiguilles brillantes, inodore, insipide. Insol. dans l'eau, soluble dans HCl concentré, l'acide tartrique et la crème de tartre (émétique), soluble dans les alcalis (antimonites). — *Réactions caractéristiques :* 1° chauffé, jaunit, fond et se volatilise sans odeur; — 2° solution chlorhydrique précipitée en blanc par excès d'eau (oxychlorure SbOCl, poudre d'Algaroth), en rouge orangé par H^2S.

Il est attaqué sensiblement par les liquides acides et alcalins du tube digestif, et employé assez fréquemment, à l'intérieur, sous le nom d'*oxyde blanc d'antimoine*.

Anhydrides hypoantimonique Sb^2O^4, et **antimonique** Sb^2O^5, produits d'oxydation de Sb par l'acide nitrique, insol. dans l'eau, sol. dans HCl concentré et dans l'eau régale.

L'**Acide antimonique** SbO^3H, 2aq est une poudre blanche peu soluble dans l'eau, soluble dans la potasse, qui a été employée en médecine sous le nom de matière perlée de Kergringius.

Antimoine diaphorique obtenu par déflagration de l'antimoine et du nitre; masse blanche, soluble dans HCl, dédoublée par l'eau en antimoniate acide insoluble (*antimoine diaphorétique lavé*) et en antimoniate neutre soluble.

Dérivés sulfurés de l'antimoine.

Sulfure natif; — masses cristallines radiées, gris d'acier, à poudre noire, transformées par la fusion ignée en *foie* ou *verre d'antimoine* (mélange de Sb^2S^3 et Sb^2O^3) employé dans la médecine vétérinaire.

Est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'eau, qui décompose un peu d'*orpiment* qu'il renferme et le dissout, à l'ébullition, à l'état d'acide arsénieux (tisane de Feltz).

Trisulfure d'antimoine, Sb^2S^3; — poudre rouge orangé obtenue par précipitation, insol. dans l'eau, moins sol. dans AzH^3 que le sulfure d'arsenic, très soluble dans les sulfures alcalins, soluble à chaud dans les alcalis; la solution alcaline laisse déposer du kermès par refroidissement (sulfoantimonite instable $Sb^2S^3.3Na^2S$, décomposé en Sb^2S^3 et Na^2S).

Pentasulfure, Soufre doré d'antimoine, Sb^2S^5; — poudre orangée, insoluble dans l'eau; cède 2 atomes de S au sulfure de carbone; soluble dans HCl avec formation de $SbCl^3$ et dégagement de H^2S; est également soluble à chaud dans les alcalis, mais la solution ne se trouble pas par le refroidissement.

Kermès minéral, poudre d'un brun velouté (procédé Cluzel), constituée par un mélange de sulfure rouge d'antimoine (Sb^2S^3aq) avec un peu d'oxyde antimonieux cristallin et des traces d'antimonite et sulfoantimonite de soude, préparée par l'ébullition du sulfure natif avec le carbonate de soude; se dépose par refroidissement de la liqueur filtrée qui retient tout l'arsenic à l'état

de sulfoarsénite stable à froid et soluble. Le kermès est dissous par HCl concentré et par les alcalis bouillants, et attaqué encore par les acides et les alcalis dilués et par suite par les sucs digestifs. Employé en médecine comme expectorant dans les affections bronchiques (pastilles, potions) ; doit être absolument exempt d'arsenic.

Vermillon d'antimoine, oxysulfure obtenu en décomposant à chaud la solution de $SbCl^3$ par l'hyposulfite de soude ; employé en peinture et non toxique.

Chlorure, Beurre d'antimoine, $SbCl^3$; — cristaux incolores, déliquescents, fusibles à 72° et volatils à 220° ; la solution dans l'eau contenant un peu de HCl précipite par un excès d'eau (oxychlorure SbOCl) ; le précipité est soluble dans HCl et dans l'acide tartrique. La solution donne, avec H^2S, un précipité rouge orangé de Sb^2S^3 ; la potasse y donne un précipité blanc soluble dans un excès de réactif (antimonite).

La solution de densité 1,35 est employée comme caustique sur les plaies de mauvaise nature, les morsures de chien enragé.

Action physiologique des composés antimoniaux. — Les composés insolubles de l'antimoine, oxydes et sulfures, sont employés comme expectorants ; à dose un peu forte, et suivant les susceptibilités individuelles, ils ont des effets nauséeux qui peuvent aller jusqu'au vomissement ; cette dernière action est maximum pour l'émétique, tartrate double de potassium et de Sb ; à part cet effet, les dérivés antimoniaux ne sont pas très dangereux, à la condition qu'ils soient bien exempts d'arsenic. L'usage prolongé amène cependant des lésions et des dégénérescences analogues à celles que produisent le phosphore et l'arsenic, d'où une véritable intoxication lente.

MÉTALLOIDES TÉTRAVALENTS

CARBONE, C=12.

Les diverses variétés du carbone donnent toutes, par la calcination avec CuO, de l'acide carbonique. Elles ne diffèrent que par leur pouvoir conducteur pour la chaleur et l'électricité, qui est maximum dans le graphite et les agglomérés employés pour la lumière électrique à arc; par le pouvoir absorbant pour les gaz, maximum dans la braise légère de boulanger; et par le pouvoir décolorant, maximum dans le noir animal.

La plombagine, graphite pulvérisé, mélangé à un peu d'argile, sert à faire des creusets réfractaires.

La braise de bois absorbe les gaz; et ce sont les gaz les plus solubles dans l'eau qui sont absorbés en plus grande quantité. Cette absorption d'ordre physique est utilisée pour la désinfection des eaux corrompues, la filtration des eaux potables et leur conservation (tonneau charbonné à l'intérieur), la conservation des viandes et du bouillon (on y éteint un morceau de charbon rouge : c'est peut-être CO^3K^2 de la braise qui exerce une action conservatrice analogue à celle du borax).

Le noir animal non lavé (os calcinés en vase clos), formé de particules de charbon disséminées dans une gangue qui renferme les minéraux des os (60 p. 100), possède le pouvoir décolorant le plus grand; mais il introduit dans les liquides acides des sels de chaux, ce que ne fait pas le noir lavé à l'acide chlorhydrique, qui possède un pouvoir décolorant sensiblement moindre. Ce charbon ne retient pas seulement les couleurs, mais tous les corps solubles, tels que sels minéraux, sels al-

caloïdiques, sucres, glucoses, de telle sorte que le titre primitif d'une solution décolorée au noir animal est plus ou moins diminué (application au dosage polarimétrique de la glucose dans les urines).

Par son affinité pour l'oxygène au rouge, le charbon est un réducteur énergique.

Usages médicaux. — A servi à saupoudrer les plaies de mauvaise nature (gangrène, pourriture d'hôpital). — Charbon de Belloc (de peuplier, lavé à l'acide et à l'eau) employé à l'intérieur à la dose de 1 à 3 cuillerées à bouche dans les affections nerveuses de l'estomac et de l'intestin, pour combattre le pyrosis avec fétidité de l'haleine et les selles fétides. — Le charbon d'éponges a été employé à cause de l'iode qu'il renferme encore.

Dérivés oxygénés du carbone.

OXYDE DE CARBONE, CO.

Gaz incolore, inodore, insipide, un peu plus léger que l'air (D=0,97), combustible avec flamme bleue et production de CO^2.

Non absorbé par l'eau, la potasse, le pyrogallate; absorbé par Cu^2Cl^2 ammoniacal ou chlorhydrique.

Modes de production. — 1° Combustion du charbon dans une quantité insuffisante d'oxygène (explosion de poudre de mine pauvre en nitre, clef de poêle fermée, poêles à combustion lente, réchauds à charbon, chaufferettes à briquettes, combustion lente et spontanée de la houille et des piliers en bois dans les houillères).

2° Réduction de CO^2 par C au rouge; — 3° Vapeur d'eau sur C au rouge ($C+H^2O=H^2+CO$), explique sa présence dans le gaz d'éclairage.

3° Réduction métallurgique des oxydes par C à une haute température.

4° Distillation sèche des matières organiques (gaz de la houille 8 de CO p. 100, de la tourbe 20 p. 100, du bois 25-40 p. 100).

4° Préparé en décomposant par SO^4H^2 concentré le cyanure jaune.

Corps non saturé $(C^{iv}:O)^{ii}$ fixe directement Cl^2,O au rouge (réducteur métallurgique), KHO, pour donner $COCl^2$, CO^2, CO^2KH (formiate).

Action physiologique. — Gaz extrêmement vénéneux ; absorbé par le sang, il se fixe sur l'hémoglobine, en donnant une hémoglobine oxycarbonique stable, que l'O ne déplace que très lentement; le sang à l'oxyde de carbone est *rutilant*, garde longtemps cette rutilance à l'air ou en vase clos, et donne au spectroscope deux bandes d'absorption à peu près identiques à celles de l'hémoglobine oxygénée, mais qui persistent en présence des réducteurs au lieu de se résoudre en la bande unique de Stockes. L'hémoglobine oxycarbonique devenue impropre à l'hématose explique l'anémie des mineurs, des cuisiniers, des repasseuses.

Une atmosphère à 1,02-1,94 de CO p. 100 est toxique pour les animaux; pour l'homme, l'air contenant 0,2 à 0,5 p. 1000 de CO est déjà très dangereux, et devient rapidement mortel avec 1 p. 100. Les symptômes observés sont : céphalalgie, vertige, faiblesse musculaire, accélération du cœur et de la respiration, perte de la sensibilité, coma, stertor, puis mort précédée ou non de convulsions. Quand l'agonie est lente (accompagnée souvent, en ce cas, de *phénomènes convulsifs* caractéristiques), l'urine peut renfermer un peu de glucose.

L'affinité spéciale de la matière colorante du sang pour CO est utilisée pour reconnaître au spectroscope la présence dans l'air de 0,4 p. 100 de gaz (VOGEL) ; l'intoxication dans un milieu contenant 0,40 p. 100 de CO (fourneau à houille) et 1,6 p. 100 (gaz de l'éclairage) a pu être caractérisée nettement au spectroscope. — *Contrepoison :* respiration artificielle au grand air, et mieux, inhalations d'O pur.

ANHYDRIDE CARBONIQUE, CO^2.

Gaz incolore, inodore, à réaction et saveur acidule, plus lourd que l'air (D=1,529), liquéfiable et solidifiable, soluble dans 1 vol. d'eau, incombustible et incomburant.

Il trouble l'eau de chaux (CO^3Ca), est absorbé par KHO et non par le borax. La solution renferme le véritable acide carbonique CO^3H^2. Acide bibasique peu énergique, il est déplacé par SO^2, mais déplace lui-même CyH et H^2S.

Peut dissoudre, en présence de l'eau, des sels neutres insolubles qu'il transforme en sels acides :

$$\underset{\text{phosphate tricalciq.}}{(PhO^4)^2Ca^3} + \underset{\text{ac. carboniq.}}{4CO^3H^2} = \underset{\text{phosph. acide}}{(PhO^4)^2CaH^4} + \underset{\text{bicarbonate}}{2(CO^3)^2CaH^2}$$

ce qui explique le maintien des phosphates terreux en solution dans le sang alcalin mais riche en CO^2, le ramollissement d'un os plongé dans un siphon d'eau de Seltz, le léger précipité blanc de phosphates terreux qui se forme dans l'urine dont on élimine CO^2 par la chaleur dans la recherche de l'albumine par le procédé de la coction.

État naturel. — A l'état gazeux dans l'air, qui en contient une proportion moyenne et constante de 2 à 4 dix-millièmes, augmentant au voisinage des lieux habi-

tés, des usines, des sources minérales (Vichy, grotte du Chien), des volcans. Très répandu dans le sol à l'état de carbonate et particulièrement de carbonate de chaux (marne, pierre à chaux, calcaire à bâtir).

Modes de production et préparation. — 1° Combustion de matières riches en carbone dans l'air en excès; — 2° putréfaction des matières organiques (puits abandonnés, caves, etc.); — 3° germination des grains (malteries); — 4° fermentations alcoolique et butyrique; — 5° respiration animale (dangers de l'encombrement); — 6° dégagement naturel du sol (grotte du Chien) ou par des eaux minérales (Vichy); — 6° on le prépare au laboratoire en décomposant le marbre blanc par HCl; dans les fabriques d'eaux et limonades gazeuses, par la réaction de SO^4H^2 sur du carbonate de chaux assez pur: le gaz doit être lavé soigneusement pour éliminer toute trace d'acide entraîné. Dans les gazogènes pour eau de table (appareil de Briet ou autres), on fait réagir, sur CO^3NaH, de l'acide tartrique ou, plus économiquement, SO^4H^2.

Dans l'industrie, on le prépare par combustion du charbon ou du coke, par calcination du carbonate de chaux (fours à chaux, usines à soude), ou bien l'on utilise celui qui se dégage naturellement du sol ou des eaux minérales (préparation de la céruse, du bicarbonate de soude à Vichy).

Action physiologique. — Gaz irrespirable, produit l'asphyxie par diminution généralement correspondante d'O dans l'air inhalé; le sang est *brun noir* et contient beaucoup d'hémoglobine réduite; la mort survient *sans phénomènes d'excitation :* au contraire, le gaz carbonique agit comme sédatif et hypnotique. En général, un milieu gazeux qui éteint spontanément une flamme quelconque est toxique pour l'homme; car la combustion s'arrête quand le milieu contient 10 à 12 p. 100 de

gaz carbonique. — *Contrepoisons :* pour neutraliser CO^2 du milieu, pulvérisations d'ammoniaque; pour les individus, inhalations d'O, ou respiration au grand air, avec quelques inhalations modérées d'ammoniaque comme neutralisant et stimulant.

Emploi médical. — 1° A l'extérieur : douches gazeuses comme anesthésique local (col utérin) ou antiputride (traitement des plaies); — 2° à l'intérieur : eau de Seltz comme adjuvant de la digestion et contre les vomissements incoercibles; on emploie la potion de Rivière (CO^3NaH et acide citrique en solutions distinctes administrées successivement) contre les vomissements de la grossesse et du cancer stomacal.

Gréhant a établi expérimentalement qu'un mélange de $CO^2 = 45$, $O = 20$, et air $= 35$ p. 100, est parfaitement respirable, amène promptement une anesthésie complète que l'on peut utiliser pour des opérations chirurgicales, et ne produit pas d'accidents asphyxiques ultérieurs. — L'acide liquéfié est vendu en récipients métalliques qui servent à faire des filtrations de liquides physiologiques, glandulaires ou autres (injections séquardiennes), à la bougie de Chamberland, sous une pression considérable et dans une atmosphère d'acide carbonique (appareil à filtration de d'Arsonval).

Carbonates : CO^3M^2 neutres; CO^3MH acides, bicarbonates. — Tous les bicarbonates sont solubles dans l'eau froide et décomposés par l'eau bouillante en CO^2 et carbonates neutres; les carbonates neutres alcalins sont seuls solubles. — *Réactions caractéristiques :* 1° HCl en dégage CO^2 incombustible et troublant l'eau de chaux; — 2° les carbonates neutres alcalins précipitent SO^4Mg et colorent en rouge la phénolphtaléine; — 3° les bicarbonates ne précipitent pas SO^4Mg et ne colorent pas la phtaléine.

SULFURE DE CARBONE, CS^2.

Liquide incolore (jaunit à la lumière), d'odeur éthérée et chloroformique quand il est pur, très mobile et très réfringent, de $D = 1,271$, volatil à 46°,2, très inflammable, très peu soluble dans l'eau;

Dissout certains métalloïdes (Br, I, S cristallisé, Ph blanc) et un grand nombre de matières organiques riches en C (corps gras, acides gras, huiles essentielles, résines, aldéhydes, caoutchouc, etc.), et brûle avec flamme bleue :

$$CS^2 + 3O^2 = CO^2 + 2SO^2$$

Sa fonction chimique étant analogue à celle de CO^2, il se combine aux alcalis pour donner des **sulfocarbonates** :

$$\underset{\text{sulfure de carbone}}{3CS^2} + \underset{\text{potasse}}{6KHO} = \underset{\text{carbonate}}{CO^3K^2} + \underset{\text{sulfocarbonate}}{2CS^3K^2}$$

Préparé par union directe de C et S au rouge, rectifié par distillation sur HgO ou acétate de plomb, et conservé sur des copeaux de Cu dans l'obscurité.

Réactions caractéristiques. — 1° Précipite en noir, à chaud, une solution potassique de PbO^2H^2 (formation de PbS, dosage); — 2° évaporé avec solution alcoolique d'AzH^3, donne un sulfocyanate qui colore $FeCl^3$ en rouge sang; — 3° précipité cristallin rouge d'une solution éthérée de triéthylphosphine (formation de $(C^2H^5)^3Ph,CS^2$, insoluble dans l'éther, contenant 39,1 p. 100 de CS^2; dosage pondéral de CS^2).

Usages. — 1° Industriels : enfleurage des essences, extraction des graisses des résidus d'industrie, vulcanisation du caoutchouc, séparation de Ph blanc du phosphore rouge, etc.

2° Hygiéniques : conservation des graines, des viandes, et destruction des animaux nuisibles (rats, mulots); les sulfocarbonates sont employés contre le phylloxera. Par combustion dans la lampe de Chiandi, donne de l'acide sulfureux qui sert à la désinfection des appartements et tue tous les êtres vivants, grands et petits : désinfection des casernes, chambres d'hôpital, etc.

3° Médical : Pulvérisations locales pour l'anesthésie, comme stimulant des plaies atoniques et contre la diphtérie.

Action physiologique. — A dose massive, l'inhalation des vapeurs de CS^2 est suivie (chez les animaux) de maux de tête, nausées, vertiges, d'accidents convulsifs avec coma profond, et souvent mortel quand l'individu n'est pas porté à temps au grand air. Le séjour habituel dans une atmosphère contenant des vapeurs de CS^2 (ouvriers en caoutchouc) produit un ébranlement du système nerveux qui se traduit par un affaiblissement général des sens, des forces musculaires et de l'intelligence, et par l'impuissance chez l'homme et la stérilité chez la femme.

Oxysulfure de carbone, COS; existe dans les eaux sulfureuses (0gr,0241 dans un litre d'eau thermale de Harkang, Hongrie) qui lui devraient une partie de leur activité.

Très instable, se décompose facilement en $CO^2 + H^2S = COS + H^2O$.

SILICIUM, Si = 28.

Inconnu dans la nature en liberté; extrêmement répandu en combinaison avec l'oxygène pour lequel il a une affinité énergique, sous la forme de silice et silicates insolubles (argiles).

ANHYDRIDE SILICIQUE, SiO^2.

Variétés et isoméries nombreuses : 1° *Anhydre*; *a*) cristallisé : quartz ou cristal de roche; — *b*) amorphe : agate, cornaline, silex, etc.; — *c*) grenu : grès, sables, etc.

Le silice anhydre forme la carapace de certains infusoires, par exemple le *kieselguhr*, terre silicée d'Allemagne, légère, mauvais conducteur de la chaleur,

réfractaire et très absorbante, qui, imprégnée de nitroglycérine, donne une variété de dynamite. Elle existe en forte proportion dans les cendres des plumes des oiseaux qui mangent du blé (40 p. 100), dans les éponges, dans certains végétaux, dont elle paraît former le squelette (paille, bambou, etc.).

2° *Hydratée :* opale. — On obtient une solution d'hydrate silicique en neutralisant par HCl une solution étendue d'un silicate, et dialysant; c'est sous une modification analogue que l'acide silicique paraît exister dans les eaux et surtout dans certaines sources chaudes (Geysers d'Islande).

Le quartz ne fond qu'au chalumeau à gaz tonnant, et résiste à tous les acides, sauf HFl. Les variétés compactes et amorphes de silice (cailloux), portées au rouge et projetées dans l'eau froide, deviennent faciles à réduire en une poudre (cailloux étonnés) qui se dissout dans les alcalis bouillants (liqueur des cailloux).

Silicates, formules très nombreuses et souvent complexes; très répandus dans la nature (feldspaths, argiles, etc.).

Les silicates alcalins s'obtiennent par fusion de SiO^2 avec les alcalis (verres solubles), ou une ébullition prolongée avec les carbonates alcalins (liqueur des cailloux).

Les silicates alcalins contenant presque toujours un excès de base, sont seuls solubles; leur réaction est alcaline et leur saveur caustique.

Réactions caractéristiques. — 1° Par les acides, précipité de silice gélatineuse; — 2° AzO^3Ag, précipité jaune (brun par excès de base), soluble dans AzH^3, blanchi par AzO^3H.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE, $H^2Fl^2.SiFl^4$.

Obtenu par la réaction du fluorure de silicium sur l'eau.

Liquide très acide, fumant à l'air, corrodant le verre à l'état de vapeurs, par suite de sa décomposition en $SiFl^4$ et HFl, saturé parfaitement par les bases avec lesquelles il forme des

Fluosilicates, $SiFl^4.Fl^2M^2$, tous solubles, ceux de

K et Na moins que les sels métalliques. Le fluosilicate de soude est une poudre granuleuse blanche, inodore, peu sapide, inaltérable, peu soluble dans l'eau froide (0,61 p. 100), non vénéneuse ni corrosive. La solution aqueuse saturée (6 gr. au litre) est désodorante, plus antiseptique et moins irritante que la solution de sublimé à 1/1000 et même à 1/500. Elle n'a pas d'action sur les éponges, mais corrode à la longue l'émail et la porcelaine : cette corrosion est diminuée par l'addition de bicarbonate de soude.

L'acide hydrofluosilicique et les fluosilicates s'opposent absolument au développement du bacille de Koch; leurs propriétés antiseptiques sont dues à la présence du fluor dans leur molécule (VILLEMIN).

Usages médicaux des dérivés siliciques. — Les silicates alcalins, aussi neutres que possible, servent à faire les bandages chirurgicaux : on insolubilise la couche superficielle par des lotions d'alcool fort.

La solution de fluosilicate de soude à 2 ou 3 p. 1000 peut être substituée avantageusement à la solution de sublimé de 1/1000 dans les pansements, lavages, injections, irrigations antiseptiques, surtout dans les cas de salivation mercurielle.

Usage industriel. — Les silicates solubles servent, en badigeonnages, à recouvrir l'extérieur des murs d'un vernis insoluble par suite de leur transformation partielle en silicate de chaux. Ce vernis est impénétrable à l'eau, mais aussi à l'air, et détruit la ventilation à travers les murs des habitations.

Un silicate alcalin desséché (entre des joints de verre, de porcelaine), puis trempé dans du lait écrémé, forme une combinaison de verre et caséine insoluble et résistant à l'eau.

III. MÉTAUX

CLASSIFICATION

Les classifications des métaux sont nombreuses, basées sur l'oxydabilité des métaux, les propriétés des oxydes, les analogies chimiques, leur atomicité, etc.). Nous adopterons la classification analytique basée sur les caractères des sulfures, et résumée dans le tableau ci-contre :

MÉTAUX DE LA PREMIÈRE SECTION

Dans cette section, l'arsenic et l'antimoine sont déjà connus (p. 54 et suivantes).

ÉTAIN, $Sn^{II \text{ ou } IV} = 117,8$.

Métal blanc un peu jaune, de D = 7,3, fusible à + 228°, difficilement volatil, mou, très malléable et faisant entendre un « cri » dû au froissement de ses cristaux quand on le ploie; frotté entre les doigts, prend une odeur désagréable.

N'est terni que très lentement et à la longue par l'air atmosphérique (bronze blanc pour peintures métalliques), mais s'oxyde rapidement à chaud, en donnant un oxyde grisâtre (potée d'étain).

L'eau distillée est sans action sur lui ; mais l'eau chargée de CO^2 sous pression le corrode un peu (gazogène Briet).

Il est dissous par HCl bouillant ($SnCl^2$) et transformé par AzO^3H, même à froid, en acide métastannique blanc et in-

SULFURES INSOLUBLES DANS HCl ÉTENDU		SULFURES SOLUBLES DANS HCl ÉTENDU		
			Solubles dans $(AzH^4)^2S$	
Solubles dans $(AzH^4)^2S$.	Insolubles dans $(AzH^4)^2S$.	Insolubles dans $(AzH^4)^2S$.	Le sel précipite par CO^3Na^2 ou PhO^4Na^2H	Le sel ne précipite pas par CO^3Na^2.
Arsenic As $^{III \text{ ou } V}$	Cadmium Cd ^{II}	Aluminium Al ^{III}	Baryum Ba ^{II}	Potassium K ^{I}
Antimoine Sb $^{III \text{ ou } V}$	Cuivre Cu $^{I \text{ ou } II}$	Zinc Zn ^{II}	Strontium St ^{II}	Sodium Na ^{I}
Étain Sn $^{II \text{ ou } IV}$	Plomb Pb $^{II \text{ ou } IV}$	Chrome Cr $^{II \text{ ou } III}$	Calcium Ca ^{II}	Ammonium (AzH^4) ^{I}
Or Au $^{I \text{ ou } III}$	Bismuth Bi $^{III \text{ ou } V}$	Manganèse Mn $^{II \text{ ou } III}$	Magnésium Mg ^{II}	Lithium Li ^{I}
Platine Pt $^{II \text{ ou } IV}$	Argent Ag ^{I}	Fer F $^{II \text{ ou } III}$		
Molybdène Mo $^{II \text{ ou } III}$	Mercure Hg $^{I \text{ ou } II}$	Uranium Ur ^{III}		
Tungstène W ou T ^{VI}		Nickel Ni ^{II}		
		Cobalt Co ^{II}		
1re section.	2e section.	3e section.	4e section : Métaux alcalino-terreux.	5e section : Métaux alcalins.
Métaux proprement dits.				

soluble ($Sn^5O^{10}.5H^2O$); l'eau régale le dissout facilement ($SnCl^4$). Il est dissous à chaud par les alcalis avec dégagement de H (stannites), et s'unit par fusion aux métaux (bronzes de Cu).

Finement divisé, il est attaqué, surtout à chaud, par les acides et les alcalis très dilués et par le chlorure de sodium (usure de l'étamage des ustensiles culinaires) ; il doit en être de même du suc gastrique et des liquides alcalins du tube digestif, ce qui explique son action vermifuge.

Usages de l'étain. — Les sels d'étain n'étant pas vénéneux (à faible dose), on se sert fréquemment d'ustensiles en étain ou d'alliages d'étain pour la fabrication d'ustensiles de cuisine, couverts, etc. ; on y ajoute toujours un peu de plomb pour augmenter la dureté du métal. L'étain sert encore à recouvrir d'un enduit protecteur (étamage) le cuivre et le fer (fer-blanc) : pour cet usage, on ne doit se servir que d'étain pur, tandis que celui du commerce renferme toujours du plomb [1]. Les boîtes de conserves alimentaires doivent être également soudées à l'étain fin, et non avec la soudure des plombiers, mélange de 63 d'étain pour 37 de plomb (Sn^2Pb) fusible à 186°. On tolère, dans l'étain destiné à l'étamage, un maximum de 5 p. 100 de plomb ; dans la vaisselle, les plats, les robinets de fontaine, 8 de plomb ; pour les flambeaux, la tolérance va jusqu'à 20 p. 100. L'étain en feuilles qui recouvre les sucreries, le chocolat, le tabac à priser, les saucissons, etc., doit être pur.

L'étain fondu, pulvérisé par agitation dans une boîte de craie jusqu'à refroidissement, a été employé à l'intérieur comme vermifuge ; les dentistes se servent

1. Pour la recherche du plomb dans l'étain ou l'étamage, voir p. 92.

d'un amalgame pâteux pour remplir les trous des caries dentaires.

Chlorure stanneux, $SnCl^2$,2 aq. — Cristaux blancs efflorescents, fusibles dans leur eau de cristallisation; volatil en partie, mais avec décomposition, à une température élevée; s'oxyde à l'air et donne un sel basique, *oxychlorure* blanc et insoluble Sn(OH)Cl. Soluble dans l'alcool et dans l'eau acidulée par HCl; la solution précipite en blanc laiteux (sel basique) par un excès d'eau. Saveur styptique, très désagréable. Utilisé dans l'industrie et l'analyse chimique comme agent de réduction (mordant en teinture, réducteur des sels de Cu″, Fe‴, Hg″, etc.).

Concentré, possède des propriétés caustiques qu'on a utilisées dans un but criminel. Les symptômes, dus à une action locale, sont ceux d'une gastro-entérite plus ou moins violente; l'intoxication chronique par l'étain serait impossible, par suite du refus des muqueuses à la résorption de ses dérivés. — *Contrepoisons :* magnésie, boissons gélatineuses. — On a signalé la présence du chlorure stanneux dans le pain d'épice de basse qualité; ajouté à l'état de trace à la pâte, il la colore en jaune, qui vire au gris brun au four, ce qui permet de remplacer le miel et la mélasse qui doivent colorer le pain d'épice ordinaire par des glucoses incolores.

Réactions caractéristiques des sels stanneux en solution : 1° Saveur styptique persistante; — 2° par H^2S, précipité brun marron (SnS); — 3° par AzH^3, précipité blanc (SnO^2H^2) insoluble dans un excès, soluble dans KHO; — 4° par $AuCl^3$ à chaud, précipité de pourpre de Cassius.

Bisulfure d'étain, or mussif, SnS^2. — Substance cristallisée jaune, prenant un bel éclat par le frottement; ne sert plus que comme bronze, en peinture.

Employé autrefois comme anti-syphilitique.

OR, $Au^{I \text{ ou } III} = 196,2$.

Métal jaune, brun en poudre, très ductile et très malléable (feuilles d'or battu, vertes par transparence), fusible vers 1200°, inaltérable à l'air, inattaquable par les acides sauf par l'eau régale ($AuCl^3$), attaqué par KHO fondu et par les polysulfures alcalins.

Les feuilles d'or sont employées dans l'aurification des caries dentaires.

Les sels d'or les plus usités dérivent de Au''' (sels auriques). Le chlorure d'or, $AuCl^3$, est jaune ou brun ; sa solution est jaune intense.

Réactions caractéristiques des sels auriques en solution : **1° coloration jaune ; — 2° par H^2S, précipité brun noir (Au^2S^3) ; — 3° par $SnCl^2$, précipité de pourpre de Cassius ; — 4° par SO^4Fe ou $C^2O^4H^2$ à chaud, précipité de Au très finement divisé et brun, bleu par transparence.**

Usage médical. — De tous les sels d'or, *hyposulfite double* (sel de Fordos et Gélis), *cyanure double d'*Au *et* K, *chlorure d'or* $AuCl^3$, *chlorure double d'*Au *et* Na (sel de Figuier, caustique de Landolphi, $NaAuCl^4 + 2aq$), on n'emploie guère en médecine que le dernier, à cause de sa plus grande stabilité ; il est jaune et non déliquescent.

Les sels d'or ont été essayés dans le traitement du carreau et des affections syphilitiques, incorporés avec de l'amidon ou de la gomme (forme pilulaire) ou mieux en frictions sur la langue et l'intérieur des joues ; la préparation est absorbée, car les parties du malade exposées à la lumière deviennent pourpres (or réduit). En effet, les sels d'or sont réduits par un grand nombre de matières organiques, ce qui rend très difficile leur mode d'administration.

Les *contrepoisons* des sels d'or sont la magnésie, les eaux sulfureuses, le sulfure ferreux précipité.

PLATINE, $Pt^{II\ ou\ IV} = 196,7$.

Métal blanc, brillant, inaltérable à l'air, malléable, très dur quand il contient Ir (platine iridié); n'est attaqué que par l'eau régale ($PtCl^4$), le phosphore, les sulfures alcalins, l'arsenic, le plomb et quelques métaux. A l'état spongieux (éponge, mousse de platine), il condense les gaz et détermine des combinaisons chimiques.

Le **chlorure de platine** $PtCl^4$, brun jaunâtre, est un réactif précieux des sels de K,AzH^4 et d'alcaloïdes. — *Réactions caractéristiques :* 1° solution jaune rougeâtre; — 2° par H^2S, coloration brune, puis précipité noir; — 3° par AzH^4Cl et KCl, précipité jaune de $PtCl^4.2AzH^4Cl$ et $PtCl^4.2KCl$.

On a essayé en médecine, comme altérant et antisyphilitique, le **chlorure double soluble** $PtCl^4,2NaCl$ qui donne lieu à des colorations par réduction, analogues à celles du sel d'or correspondant.

Le minerai de platine renferme six métaux dont les principaux sont, outre le platine, *l'iridium*, *l'osmium* et le *palladium* (2e section).

A **l'osmium** Os^{VIII}, se rattache *l'acide osmique*, OsO^4, cristallisé, blanc, volatil, à odeur spéciale désagréable, soluble dans l'eau, neutre au tournesol.

Employé en micrographie pour colorer en noir les corps gras. Ses vapeurs irritent vivement les poumons et les yeux, et peuvent même déterminer la mort. — *Contrepoisons :* boissons et lavages à l'eau sulfureuse.

MOLYBDÈNE, $Mo^{II\ ou\ III} = 96$.

Donne deux réactifs précieux: — 1° le **Molybdate d'ammoniaque** $(MoO^3)^7,3(AzH^3)^2O + 4$ aq., dont la solution azo-

tique, chauffée avec la solution nitrique d'un phosphate, donne un précipité jaune serin de *phosphomolybdate d'ammonium* $2[(AzH^4)^3PhO^4.10MoO^3.] + 3$ aq., insoluble dans AzO^3H, très soluble dans AzH^3.

2° Le **phosphomolybdate de soude** obtenu en fondant le précipité précédent avec de la soude; la solution acidulée (acide phosphomolybdique jaune) précipite les sels de Ru, Ce, Th, AzH^4, des alcaloïdes, les diverses matières albuminoïdes, etc. (réactif de Sonnenschein).

TUNGSTÈNE OU WOLFRAM, W ou $Tu^{VI} = 183$.

L'**acide tungstique**, TuO^4H^2 est une poudre jaune dont le sel de soude est un succédané des mordants d'étain en teinture; employé comme apprêt, il rend les étoffes incombustibles sans ternir l'éclat des couleurs (solution de 20 de tungstate et 3 de phosphate de soude p. 100). Le sel d'AzH^4 a été employé dans la recherche des taches de sang.

Les **bronzes de tungstène**, mélanges de tungstates et d'oxyde TuO^2 à couleurs très variées, inattaquables par les acides et les alcalis, sont employés en peinture et dans la coloration des bonbons; ils ne sont pas toxiques.

Le **phosphotungstate de soude** en solution acidulée (acide phosphotungstique) est un réactif souvent substitué au phosphomolybdate, mais ne lui est pas préférable.

On caractérise facilement les deux métaux précédents de la manière suivante : le mélange du corps à examiner avec CO^3Na^2 effleuri est calciné au rouge blanc sur une boucle de fil de platine; le résidu humecté d'eau donne quelques gouttes de liquide dans lequel on trempe de minces bandelettes de papier à filtre qu'on soumet, après dessiccation, aux réactions suivantes :

	Molybdène.	Tungstène.
Cyanure jaune + HCl.	Color. rouge brun.	0
Chlorure stanneux.	Coloration bleue.	Coloration bleue.
Sulfure d'AzH^4, puis HCl.	Coloration brune.	Color. bleue, puis verte.

MÉTAUX DE LA DEUXIÈME SECTION

CADMIUM, $Cd^{II} = 112$.

Se trouve dans les minerais de zinc ; métal blanc-jaunâtre, inaltérable à l'air, jaunit par les vapeurs sulfureuses, fond à 315-320°, se volatilise à 860°, facilement attaqué par les acides.

Entre dans la composition d'amalgames dentaires fusibles à + 30°, et d'alliages fusibles employés comme bain-marie à température élevée : $Cu^4Sn^8Pb^5Bi^5$ fond à 65°5.

Iodure de cadmium, CdI^2, — lamelles brillantes, nacrées, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool.

A été employé en pommade au lieu de l'iodure de plomb, dont il n'a pas les inconvénients (coloration et toxicité).

Sulfure de cadmium, CdS, — poudre jaune employée en peinture, inoffensive.

Sulfate de cadmium, SO^4Cd, 4aq, — cristaux prismatiques volumineux, incolores. Utilisé en collyre comme SO^4Zn dans les affections oculaires.

Réactions caractéristiques des sels de cadmium : 1° solution + H^2S, précipité jaune (CdS) insoluble dans AzH^3 ; — 2° KHO, précipité blanc insoluble dans un excès, très soluble dans AzH^3.

CUIVRE, $Cu^{I\ ou\ II} = 63,5$.

Métal rouge, très ductile et très malléable, se laissant souder à lui-même et se prêtant à la fabrication des vases domestiques. Fond à 1 090° ; chauffé à l'air devient rouge Cu^2O), puis noir (CuO). N'est attaqué que faiblement à chaud) et au contact de l'air par HCl ; rapidement dissous par AzO^3H (dégagement de vapeurs nitreuses) et l'eau régale.

Action des divers agents chimiques sur le cuivre. — Le cuivre est attaqué nettement, bien que lentement, par tous les liquides acides au contact de l'air, et par les corps neutres qui peuvent s'acidifier au contact de l'oxygène de l'air (alcool, essences, corps gras); les liquides se colorent alors en vert (attaque des robinets de cuivre ou laiton par les vins, bières, vinaigres).

La cuisson des aliments même acides dans les vases en cuivre bien propres ne donne lieu à aucune attaque sensible pendant toute la durée de l'ébullition, à la condition qu'on n'y laisse pas séjourner le produit qui, au contact de l'air que la vapeur d'eau ne tient plus écarté, corrodera le métal et acquerra une couleur verdâtre sur les bords et une saveur styptique désagréable. Cependant Eller dit avoir retiré $0^{gr},15$ d'acétate de cuivre de 2 litres et demi de vin blanc bouilli quelque temps dans un poêlon en cuivre bien brillant; d'ailleurs le reverdissage des légumes par la cuisson dans un vase en cuivre est la preuve d'une certaine dissolution du métal.

Le cuivre en planures arrosé constamment au contact de l'air avec la même quantité d'ammoniaque finit par donner un liquide bleu (réactif de Schweitzer dissolvant du coton), solution ammoniacale de la base cuprico-ammonique $Cu^{II}(AzH^3)^2O^2H^2$ de l'eau céleste (p. 83).

Alliages. — Le cuivre entre dans de nombreux alliages, plus facilement attaqués que lui par les liquides acides, à cause d'une action galvanique, et dont le tableau suivant donne la composition :

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Nickel.	Aluminium.	Bismuth.	Antimoine.
Laiton (cuivre jaune). .	2	1	»	»	»	»	»
Bronze ordinaire. . . .	67-90	»	33-10	»	»	»	»
Maillechort ou argentan.	50	25	»	25	»	»	»
Bronze de nickel. . . .	75	25	»	»	»	»	»
Bronze d'aluminium . .	90-95	»	»	»	10-5	»	»
Métal anglais.	4	»	100	»	»	1	8

Oxyde cuivreux; — anhydre est rouge (Cu^2O); hydraté est jaune (CuOH); ce dernier se déshydrate par l'ébullition en présence de l'eau.

Oxyde cuivrique; — anhydre est noir (CuO), hydraté est bleu (CuO^2H^2); le bleu de Brême employé en peinture est un hydrate cuivrique. Le vert-de-gris est un mélange d'oxyde et d'hydrocarbonate.

Ces composés, insolubles dans l'eau, sont attaqués par les liquides acides et facilement dissous par HCl et AzO^3H. L'oxyde cuivrique a été employé en pommades contre les taches de la cornée.

Chlorure cuivreux, Cu^2Cl^2; — poudre verdâtre dont la solution dans HCl ou AzH^3 absorbe O et CO.

Chlorure cuivrique, $CuCl^2$; — sel vert, cristallisé, soluble, que AzH^3 transforme en chlorure cuivrique ammoniacal employé en pyrotechnie (feux bleus); le vert de Brunswick est un oxychlorure insoluble dans l'eau.

Iodure cuivreux, Cu^2I^2; — poudre lilas insoluble.

Sulfate de cuivre (vitriol bleu), SO^5Cu,5 aq.— Gros cristaux bleus solubles dans l'eau; anhydre, est blanc et sert comme réactif de H^2O (dans l'alcool). Employé dans l'industrie pour la galvanoplastie, le montage des

piles de Daniel ou Callaud, la conservation des bois (poteaux télégraphiques, traverses de chemins de fer), le chaulage des blés de semence, le traitement du mildew, etc. — En médecine, vomitif sûr à la dose de $0^{gr},3$ à 1 gramme; utilisé surtout dans le croup (doses répétées de 0,01 à 0,02 toutes les dix minutes). — Sert aussi comme caustique sous la forme des crayons usés à la meule ou de pierre divine de Sampso (mélange fondu de SO^4Cu, alun, AzO^3K et camphre). — Antiseptique en solution aqueuse à 50 p. 1000 pour désinfecter les linges et les selles des cholériques.

On a signalé des accidents survenus à la suite de l'ingestion de pain dans lequel le sulfate de cuivre avait été introduit de l'une quelconque des matières suivantes : 1° chauffage des fours de boulanger par de vieilles traverses de chemins de fer injectées au sel de cuivre ; — 2° emploi de farine provenant de blé chaulé au sulfate de cuivre (125 gr. par demi-sac), et envoyé au moulin ; — 3° emploi de farines de qualité inférieure ou avariées auxquelles, au lieu d'ajouter de 1/30 000 à 1/150 000 de sulfate cuivrique pour obtenir un pain de belle apparence, on ajoute une dose plus forte (1/5 000, Roussin).

Dans les blés chaulés, on trouve plus de Cu dans le son ($0^{gr},014$ par kilogr.) que dans la farine ($0^{gr},0084$), ce qui explique les accidents (?) causés par une farine mal blutée. Ritter a extrait d'un petit pain un cristal de $0^{gr},30$ de sulfate de cuivre, le boulanger n'ayant pas fait dissoudre au préalable le sel, avant de l'incorporer à la farine.

Le cuivre existe non seulement dans les blés chaulés, mais dans toutes les céréales, ce qui prouve son extrême diffusion dans la nature : Galippe a trouvé de $0^{gr},005$ à $0^{gr},01$ de Cu par kilogr. dans 10 échantillons de blés

de France, d'Algérie, d'Amérique et de Russie, — de 0,0016 à 0,0108 dans le seigle, l'orge, l'avoine, le riz, — de 0,002 à 0,011 dans les haricots et les lentilles, — 0,0018 dans les pommes de terre, et des traces dans les carottes.

Le *sulfate de cuivre* est encore utilisé aujourd'hui, dans les fabriques de conserves alimentaires, pour le reverdissage des légumes divers (cornichons, fèves, pois, haricots verts, etc.); le procédé consiste, en général, à tremper à chaud les légumes, pendant 5 à 15 minutes, dans un bain d'eau sulfatisé à une dose variant de 30 à 70 gr. de sel par hectolitre, suivant les fabricants, puis à laver entièrement dans un courant d'eau froide. Gautier propose, comme limite de tolérance, le maximum de $0^{gr},018$ de Cu par kilogr. de légumes égouttés, suffisant pour assurer la verdeur des légumes, alors qu'il a pu retirer, de légumes reverdis du commerce, jusqu'à 0,125 par kilogr., et que Carles, de Bordeaux, a obtenu $0^{gr},21$ de Cu correspondant à $0^{gr},518$ de sulfate.

Le **sulfate de cuivre ammoniacal**, sel bleu foncé, cristallisé, très soluble dans l'eau, est employé en médecine (épilepsie), en pyrotechnie (feux bleus) et par la viticulture (eau céleste, traitement du mildew).

Les **couleurs cupro-arsenicales**, *verts de Scheele* (arsénite de Cu), *de Schweinfurth* (arsénite et acétate), *Mitis et Neuwieder* (arsénite de Cu et SO^4Ba ou SO^4Pb), outre leur emploi en peinture, ont servi à colorer des bonbons, des pains à cacheter, des mousselines, etc.

Réactions caractéristiques des sels cuivriques. — 1° Coloration bleue ou verte de la solution, et saveur styptique ; — 2° AzH^3, précipité bleu soluble dans un excès (sensible 1/20000); — 3° cyanure jaune, précipité brun marron ou coloration rose

dans les liqueurs neutres (sensible 1/200 000); — 4° CyH + teinture de gaïac, coloration bleue soluble dans le chloroforme (sensible 1/500 000).

Action physiologique du cuivre. — A *haute dose*, le cuivre à l'état salin est un vomitif énergique, qui est rejeté et n'a pas d'effet ultérieur, sauf peut-être un peu de gastrite chez les individus prédisposés. A *doses faibles*, médicamenteuses, il est toléré, et son usage peut être prolongé longtemps sans le moindre inconvénient. Toussaint a pu administrer en 25 jours, sans réaction physiologique, 385gr,75 de nitrate cuprique ; Bourneville a fait prendre à des épileptiques, sans le moindre symptôme de réaction du tube digestif, en un premier cas et quotidiennement, 0gr,60 de sulfate de cuivre ammoniacal pendant 45 jours consécutifs et 63 gr. en 5 mois, et dans 5 autres cas, de 43 à 124 gr. en 122-365 jours. Galippe, reprenant les expériences de Toussaint avec les divers sels de cuivre, a pu faire absorber à des chiens, par doses quotidiennes de 0,50 à 3 ou 4 gr. de sel cuprique, sans inconvénient et même avec engraissement :

en 124	jours,	72	grammes	d'acétate neutre,
40	—	48	—	de vert de gris,
150	—	98	—	de sulfate de cuivre,
50	—	25	—	de lactate,
77	—	39	—	de tartrate.

Le même auteur a introduit pendant plus d'un an, dans son intérieur familial, l'usage exclusif de vases culinaires en cuivre rouge ; et, malgré une coloration bleue souvent communiquée aux aliments par le cuivre dissous, il n'a pas eu à constater le moindre accident, la santé de sa famille ne paraissant même que meilleure. Ces résultats ont été confirmés par A. Gautier, à Paris, et Dumoulin, à Bruxelles.

D'ailleurs, dès 1867, dans ses recherches sur les *Effets prophylactiques et curatifs du cuivre contre le choléra*, Burcq avait démontré que l'homme bien portant peut absorber, durant plusieurs semaines, de 0,10 à 0 30 d'un sel cuivrique sans autre inconvénient qu'un peu de constipation et d'inappétence.

La question est donc jugée : les dérivés du cuivre ne sont pas toxiques à dose modérée, et, à haute dose, leur action vomitive les fait rejeter presque sûrement.

Dans les rares cas d'intoxication aiguë suivie de mort que l'on trouve cités dans la littérature scientifique, on a observé les symptômes suivants : saveur nauséeuse avec sécheresse de l'arrière-gorge, crachotement continuel, vomissements verdâtres, coliques, crampes, paralysie musculaire générale et spécialement du cœur (explique l'utilité des sels de cuivre dans la danse de Saint-Guy, l'épilepsie, etc.), pouls petit, état cholériforme, refroidissement, lipothymies et syncope finale. — *Contrepoisons.* On a vu que les préparations cuivriques sont elles-mêmes leur contrepoison, par les vomissements énergiques qu'elles provoquent; on fera ingérer de l'albumine, du lait, ou mieux du savon délayé dans l'eau.

Mode d'absorption et élimination des sels de cuivre. — Les solutions métalliques diverses donnent, avec l'albumine, un précipité d'albuminate métallique, souvent soluble dans un excès de sel ou d'albumine, soluble plus ou moins facilement dans les alcalis libres (Berzélius), ou les chlorures alcalins (Miahle). Or, comme les liquides du tube digestif renferment à la fois des matières albuminoïdes, des alcalis et des chlorures alcalins, il en résulte qu'une solution métallique finira par être transformée, après son ingestion, en une com-

binaison organo-métallique soluble et assez dialysable pour pénétrer dans le sang.

Les sels de cuivre forment, avec l'albumine, un précipité soluble dans un excès d'albumine ou de sel de cuivre ainsi que dans les alcalis et les chlorures alcalins; ces solutions injectées dans le sang sont très toxiques. C'est probablement à l'état de chloro-albuminate que le cuivre pénètre dans le sang, et va se localiser pendant un certain temps dans le foie, d'où il est éliminé par les urines et surtout par la bile et les fèces qui contiennent du sulfure de cuivre noir. Mais comme l'orifice du canal cholédoque débouche vers l'origine de l'intestin grêle, à mesure que le métal est déversé dans l'intestin, il éprouve une nouvelle série de transformations avec réabsorption consécutive; ce qui fait qu'on le retrouve un temps très long après la cessation de toute médication cuivrique ($0^{gr},228$ dans le foie d'une femme épileptique morte un mois après la cessation du traitement au sulfate de cuivre ammoniacal, GALIPPE).

Cuivre normal. — La dissémination du cuivre dans les aliments végétaux et même animaux, sa présence dans un grand nombre de substances alimentaires, conserves ou aliments frais, la préparation de ces aliments dans des vases en cuivre, tout concourt à introduire journellement dans l'économie humaine des traces du métal qui, localisées pendant un certain temps dans divers organes, notamment le foie et la rate, constituent ce que l'on a nommé improprement le *cuivre normal;* car il n'est en rien indispensable.

Gautier a calculé, d'après la nature de l'alimentation moyenne et la proportion de cuivre contenue dans les divers aliments, que la quantité minima que nous en ingérons est de $5^{mgr},7$ par jour ou $1^{gr},7$ en une année;

année; l'usage habituel des conserves de légumes reverdis ferait monter ces chiffres à 7 et même 40 mill. par jour. On comprend dès lors qu'on puisse trouver, dans le foie d'individus morts des affections les plus diverses, des quantités de $0^{gr},0005$ à $0^{gr},007$ de métal.

PLOMB, $Pb^{II} = 207$.

Métal gris bleuâtre, se ternissant à l'air, malléable, mou, très dense ($D = 11,57$), fusible à 322°; chauffé à l'air, donne de la litharge (PbO) et se volatilise en partie. Le plomb est attaqué par un grand nombre d'agents chimiques.

Action des divers agents chimiques sur le plomb. — L'eau distillée et purgée d'air ne l'attaque pas; l'eau distillée et aérée forme, à la surface du métal, une couche mince d'oxyde et de carbonate de plomb, dont une partie se dissout dans l'eau; l'effet maximum est obtenu quand l'eau contient 2 volumes de CO^2 pour 1 d'O (Max Muller). Les eaux de sources, de puits, de rivières, attaquent et dissolvent un peu de plomb à l'origine; mais les sels qu'elles tiennent en dissolution déterminent la formation d'un enduit superficiel peu ou point soluble de carbonate, sulfate et chlorure de plomb, qui empêche une attaque ultérieure. Il en résulte que l'usage des tuyaux de plomb pour les eaux de fontaines est sans inconvénient après un temps suffisant pour la formation de cette croûte de sels plombiques; il en est de même des réservoirs en plomb; mais il ne faut pas oublier que l'enduit protecteur peut s'écailler par la dessiccation, et mettre de nouveau la surface du métal à nu. En résumé, les eaux attaquent et dissolvent d'autant plus de plomb et deviennent d'autant plus dangereuses qu'elles sont plus pauvres en

sels minéraux et plus riches en gaz dissous (eaux de pluie).

Les acides corrodent le plomb, et, sauf l'acide nitrique qui le dissout rapidement et entièrement, d'autant plus qu'ils sont moins concentrés; en effet, les acides concentrés minéraux (SO^4H^2, HCl) et organiques donnent des sels peu ou point solubles dans l'acide, mais beaucoup plus solubles dans l'acide étendu; pour SO^4H^2 et HCl, les sulfate et chlorure de plomb sont aussi presque insolubles dans l'eau et expliquent la possibilité de la conservation de ces acides dans des vases en plomb (chambres de plomb pour la préparation de SO^4H^2, générateurs en plomb pour la préparation de CO^2 dans les fabriques d'eaux gazeuses, etc.).

Les bases (potasse, soude) et les solutions salines peuvent également, par un contact prolongé, dissoudre de petites quantités de plomb.

De ce qui précède résulte, pour l'hygiéniste, la nécessité absolue de proscrire tous les vases ou ustensiles en plomb ou recouverts d'un alliage plombifère de la préparation et de la conservation des matières alimentaires qui renferment constamment ou des acides ou des sels.

Alliages plombifères. — Les alliages plombifères, soudures, vases d'étain impur, couche d'étain du fer-blanc, présentent donc les mêmes dangers que le plomb. L'étain en feuille mince destiné à envelopper certains aliments contient quelquefois jusqu'à 88 p. 100 de plomb. La couche d'étain qui recouvre le fer-blanc renferme de 0,2 à 4 p. 100 de plomb; ce qui fait 0,08 à 1gr, 48 de plomb par kilogr. de plaque. On trouve du plomb, souvent en énorme proportion, dans les couverts et les mesures d'étain, les cruches et les gobelets d'hôpital en étain (?), les plaques d'étain des comptoirs, dans les systèmes de fermeture des appareils gazogènes de ménage, dans l'étain destiné à l'étamage des usten-

siles culinaires. L'étain au titre maximum, toléré par la loi, de 5 p. 100 de plomb est plus difficile à appliquer pour l'étamage que l'étain plombifère, et n'est guère utilisé que dans les grandes fabriques; les petits étameurs se servent, le plus souvent, d'étain contenant jusqu'à 30 et 40 p. 100 de plomb (étain des vieux chandeliers) dans un but d'économie et pour la facilité plus grande de leur travail. Enfin la soudure qui sert à confectionner les ustensiles en fer-blanc et les boîtes de conserves contient de 10 à 60 p. 100 de plomb.

Le plomb est, avec le fer, le métal le plus employé sous la forme de feuilles, de tuyaux, de grenaille.

Protoxyde de plomb, PbO; — amorphe (massicot) ou cristallin (litharge), de couleur variant du jaune pâle au rouge, peu soluble dans l'eau froide (7 000 p.), à laquelle il communique cependant une réaction alcaline; l'hydrate PbO^2H^2 obtenu par précipitation est blanc et plus soluble. Il se dissout facilement dans l'acide azotique, l'acide acétique, les alcalis, l'eau de chaux; il est moins soluble dans les mêmes acides dilués, dans HCl et NaCl étendus, dans les huiles.

Il sert à la fabrication de l'emplâtre simple, des huiles siccatives, des verres plombifères, des émaux sur poteries communes (silicate de plomb incolore et très fusible). La solution calcique a été employée comme teinture pour les cheveux.

Peroxyde de plomb, PbO^2 (oxyde puce); — poudre brune; calciné, dégage O; insoluble dans AzO^3H, est attaqué par HCl concentré avec formation de $PbCl^2$ blanc et dégagement de chlore. Oxydant énergique, entre dans la composition de certaines pâtes d'allumettes phosphorées.

Minium Pb^3O^4 (plombate de protoxyde de plomb, $PbO^2.\ 2PbO$); — poudre rouge, très dense, soluble dans l'acide acétique concentré, partiellement soluble (PbO) dans AzO^3H avec résidu de PbO^2 brun, dégage du chlore avec HCl;

Sert dans la fabrication du cristal, des émaux, des

couvertes de poteries, dans la peinture sur métaux; ce qui explique les coliques de plomb des chauffeurs des navires de l'État, dont les machines et chaudières sont enduites d'un vernis au minium très sujet à s'écailler par suite de la température ; entre dans la composition de certaines bougies et cires à cacheter rouges.

Sulfure de plomb, PbS (galène);—noir, sert à faire l'enduit noir des poteries communes sur lesquelles il s'étend par simple fusion, avec transformation partielle en silicate de plomb ; cet enduit est facilement attaqué par l'eau aérée et les liquides acides ou alcalins.

Chlorure de plomb, $PbCl^2$; — sel blanc, cristallisé, presque insoluble dans l'eau froide; le jaune de Naples est un oxychlorure.

Iodure de plomb, PbI^2; —poudre ou paillettes brillantes jaunes, soluble dans l'eau bouillante.

Carbonate de plomb, CO^3Pb (céruse);—poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans AzO^3H; par la calcination perd CO^2 et laisse PbO rouge.

Très employé en peinture comme base de la plupart des couleurs (pour couvrir); se trouve sur certaines cartes de visites glacées, des cols de papier, toiles cirées; des toiles blanches, dites nappes de famille, sont recouvertes d'un enduit qui contient, à l'état de céruse, jusqu'à 330 gr. de Pb par mètre carré. Entre également dans certains blancs de fard communs.

Azotate de plomb, $(AzO^3)^2Pb$; — sel blanc cristallisé, soluble dans l'eau.

Employé comme oxydant dans la fabrication de la braise chimique, dont un échantillon contenait 6 p. 100 du sel (Hanriot); 10 gr. de cette braise suffisent pour allumer le feu.

Chromates de plomb;—sont jaune (sel neutre) ou rougeâtres (sels basiques). Poudres insolubles dans l'eau, dé-

composées par HCl en acide chromique soluble rouge et $PbCl^2$ insoluble et blanc; le liquide additionné d'alcool et chauffé vire au vert. Utilisés en peinture.

Le **vert de chrome plombifère,** mélange de chromate de plomb et de bleu de Prusse, et l'**antimoniate de plomb** sont également employés en peinture.

L'**hyposulfite de plomb** (par le mélange d'hyposulfite de soude et d'acétate de plomb) forme la base d'eaux destinées à teindre les cheveux en noir, par suite d'une réduction en PbS.

Réactions caractéristiques des sels de plomb : 1° Saveur astringente et douceâtre; — 2° calcinés sur C avec CO^3Na^2, dans la flamme de réduction, globule métallique malléable se recouvrant dans la flamme d'oxydation d'un enduit jaune rougeâtre; — 3° SO^4H^2 ou sulfates, précipité blanc soluble dans le tartrate d'AzH^4; — 4° IK, précipité jaune dans les solutions neutres; — 5° chromate de K, précipité jaune, soluble dans KHO en excès.

Analyse d'une eau plombifère. — On réduit 5 à 10 litres d'eau, additionnés de 15 à 20 gouttes de AzO^3H, à 200 cc. dans une capsule de porcelaine; on achève l'évaporation dans une petite capsule de porcelaine allant au feu, en ajoutant un peu d'azotate d'ammonium; le résidu est calciné, refroidi, repris par un peu d'eau acidulée, desséché au bain-marie, repris par l'eau et soumis aux réactions par voie humide. La partie insoluble dans l'eau, traitée par le tartrate d'AzH^4, lui cède le sulfate de plomb; le liquide précipite en jaune par CrO^4K^2.

Analyse des enduits de poteries. — On fait bouillir dans ces vases de l'eau contenant 1/25 d'acide acétique et 1/30 de sel de cuisine. On évapore à sec et on reprend le résidu par 10 ou 12 cc. d'eau acidulée par 2 ou 3 gouttes d'AzO^3H; le liquide est traité par H^2S. Des traitements réitérés à l'acide pourront enlever au vernis la partie des composés plombifères qui serait nuisible.

Analyse rapide d'un étamage plombifère. — Le métal est humecté d'une goutte d'AzO^3H, chauffé jusqu'à évaporation de *tout* l'acide ; la tache blanchâtre, recouverte d'une goutte de IK, se colore plus ou moins fortement en jaune (PbI^2) suivant la proportion de plomb (FORDOS). On peut remplacer AzO^3H par l'acide acétique à 1/10 et IK par CrO^4K^2 à 1 p. 100, qui donne une tache jaune persistante (A. GAUTIER) ; — sensibilité : 2 à 3 p. 100 de plomb, sans proportionnalité entre l'intensité de la coloration et la quantité de plomb.

Action physiologique des dérivés saturnins. — Les dérivés du plomb agissent de façon très variable sur l'économie, suivant la dose et le degré de solubilité du produit ingéré.

A *haute dose*, l'ingestion d'un *composé plombique soluble* (en général acétates de plomb seuls usuels) s'accompagne de la perception d'une saveur sucrée, puis très astringente et métallique ; bientôt surviennent des vomissements qui font rejeter la majeure partie du toxique, et de violentes coliques accompagnées d'un sentiment de rétraction très pénible des parois abdominales. La mort peut arriver en 24 ou 30 heures ; l'autopsie révèle une inflammation des muqueuses gastro-intestinales, moins vive cependant qu'avec le nitrate d'argent, et, par places, on peut trouver du chloro-albuminate de plomb blanc.

Dans le cas fort rare de l'ingestion d'un *composé insoluble*, les symptômes dépendent de l'action des sucs digestifs sur les divers dérivés du plomb ; on sait aujourd'hui que le sulfate de plomb est toxique comme la céruse, parce qu'il peut se dissoudre dans les sels organiques qui se trouvent dans l'intestin. Avec ces préparations, les accidents sont toujours tardifs et n'apparaissent que vers le 4e ou le 5e jour ; la mort est fort rare.

Contrepoisons de l'intoxication aiguë. — Savon, albumine, sulfureux, et surtout mélange d'un vomitif et de sulfate de soude à haute dose pour évacuer par le haut et le bas le sulfate de plomb formé, et empêcher une absorption ultérieure.

L'*intoxication chronique* consécutive à l'absorption de préparations plombiques sèches, soit par l'estomac, soit par les poumons, est encore assez fréquente chez les peintres (saturnisme). Elle peut également se produire dans une foule de circonstances telles que : préparation et conservation d'aliments dans les vases en plomb ou en métal étamé à l'étain plombifère, ou émaillé au silicate de plomb, dans des ustensiles en poterie recouverts d'un enduit plombifère (tisane d'hôpital dans des cruches d'étain, vin des baquetures, vin conservé sur la grenaille de plomb immobilisée au fond de la bouteille, vin ayant circulé dans des conduites en plomb, marinade de gibier contenant des grains de plomb, etc.) ; aliments enveloppés de feuilles d'étain plombifère (chocolat, thé, saucissons) ou contenus dans des boîtes de fer-blanc mal étamées et soudées à la soudure des plombiers (conserves alimentaires diverses) ; eaux gazeuses préparées ou conservées dans des appareils à système de fermeture en étain plus ou moins fin; eaux de citernes recueillies par des conduites en plomb alternativement sèches et humides, etc.

Voici d'ailleurs des résultats analytiques qui montrent la proportion de métal contenu dans quelques-uns des produits alimentaires dont il vient d'être question :

	Quantité de plomb par kilogr.
Légumes en boites de fer-blanc	de 0 à 0gr,005; moy. 0gr,0025 (GAUTIER).
Poissons à l'huile, —	de 0gr,020 à 0gr,050 (GAUTIER).
Extrait de viande, attaque et	dissout toute la soudure (BALLAND).
Eau de Seltz.	0gr,000436 (GAUTIER).

La dissolution complète du plomb de l'étamage et de la soudure des boîtes de conserve par l'extrait de viande tient à la présence d'une quantité d'acide (probablement lactique) qui correspond à 4,10 — 5,20 d'acide sulfurique p. 100 (BALLAND).

La trituration de la céruse sous l'eau et certaines précautions hygiéniques ont fait disparaître les nombreux accidents que l'on constatait autrefois dans les fabriques de céruse.

Les symptômes de l'intoxication plombique chronique sont les suivants : Débuts lents et insidieux, dessiccation générale de la peau et des muqueuses, d'où une constipation opiniâtre; la peau prend une teinte subictérique grisâtre, la salivation est augmentée; l'haleine est fétide et acide; les gencives s'entourent d'un liséré bleu ardoisé ou brun de PbS, qui se produit d'ailleurs avec des colorations variables dans les intoxications chroniques par le mercure, l'antimoine, etc. Le ventre se rétracte; de violentes coliques surviennent, puis des *crampes* très douloureuses des membres et souvent des muscles lombaires et thoraciques, la *paralysie* des extrémités limitée aux muscles extenseurs, les troubles de la sensibilité cutanée, enfin l'*encéphalopathie saturnine* à forme délirante, convulsive ou comateuse qui annonce ordinairement la mort; celle-ci peut n'arriver qu'après une ou plusieurs récidives. A l'autopsie, on a signalé un état catharral avec teinte jaune de la muqueuse intestinale; l'intestin est quel-

quefois rétréci en divers points; le cerveau peut être hyperémié.

Mode d'absorption et élimination des dérivés plombiques. — On ne connaît pas la combinaison qui résulte de l'action des liquides du tube digestif sur les préparations plombiques et qui pénètrent dans le sang ; il est probable cependant qu'il se forme un albuminate de plomb soluble, non pas dans un chlorure en excès, mais dans un alcali (suc pancréatique), lequel, absorbé par le sang, se diffuse dans toute l'économie avec action élective spéciale seulement pour le foie et les os, ce que l'on pourrait expliquer par l'isomorphisme de certaines combinaisons du plomb et du calcium (apatite, arragonite, carbonate de plomb).

Le plomb est éliminé d'une façon intermittente par les urines qui sont albumineuses et quelquefois ictériques. Comme les autres métaux, il doit sortir de l'économie par l'intermédiaire de la bile; mais malheureusement, le liquide biliaire déversé à la partie supérieure de l'intestin grêle expose le dérivé plombique qu'il contient à une réabsorption nouvelle, de laquelle résulte un cercle vicieux qui peut expliquer la localisation du toxique dans le foie.

Les considérations qui précèdent expliquent le *traitement du saturnisme chronique* par la méthode de la Charité, autrefois très employée, et le traitement moderne par les iodures ou les sulfures. Le traitement de la Charité consistait dans l'emploi alternatif des sudorifiques et des purgatifs drastiques, ayant pour but de changer la voie d'élimination normale (bile) ou d'en suractiver le fonctionnement avec élimination rapide au dehors des produits biliaires.

Dans le traitement à l'iodure de potassium, la combinaison plombique qui se trouve dans l'économie est

transformée en un iodo-albuminate soluble dans IK que l'on voit apparaître dans les urines dès le 3e ou le 4e jour de l'administration du médicament. L'adjonction des sulfureux est encore très utile par la formation d'un sulfure insoluble dans le suc intestinal et éliminé par les fèces.

La guérison est toujours assez lente; cependant l'administration des sulfures alcalins suffirait pour déterminer, à elle seule, l'élimination vers les urines du plomb accumulé dans le foie, et faire disparaître rapidement la stéatose de cet organe (1 gr. de Na^2S par jour pendant 19 jours chez le chien, PEYROU).

Plomb normal. — La présence du plomb dans les ustensiles culinaires et les aliments explique comment on trouve toujours, dans quelques organes de l'économie humaine, comme le poumon, la rate, le cerveau, et surtout le foie, de petites quantités de métal qu'on a appelé *plomb normal,* et qui varient, suivant les auteurs, de 0gr,001 à 0gr,005 pour 1000 gr. de matière organique.

BISMUTH, $Bi_{III} = 210$.

Métal natif, cristallin, blanc un peu rougeâtre, à surface irisée, de $D = 9,8$, fusible à 268°, volatil dans une atmosphère d'H à une température très élevée; n'est employé dans l'industrie que sous forme d'alliages fusibles au-dessous de 100° (DARCET, WOOD, NEWTON). Produit naturel, rare et cher, souvent falsifié ; il peut contenir, comme impuretés : Pb, Fe, Ag, Cu, As, Sb (bismuth extrait des vieux caractères d'imprimerie). Soluble dans AzO^3H et SO^4H^2 concentré.

Carbonate de bismuth, $(BiO)^2CO^3$. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, sol. dans les acides,

noircie par les émanations sulfureuses; cosmétique (blanc de fard) souvent mélangé d'oxyde Bi^2O^3.

Nitrate de bismuth, $(AzO^3)^3Bi$, 5 aq. — Sel blanc cristallisé, soluble dans l'eau acidulée par AzO^3H ou HCl; la solution traitée par un excès d'eau distillée se décompose d'après la formule,

$$(AzO^3)^3Bi + H^2O = AzO^3(BiO) + 2AzO^3H$$

et laisse se précipiter le

Sous-nitrate de bismuth, AzO^4Bi, aq. — Poudre blanche amorphe, rougissant fortement le tournesol humide, et contenant 14 p. 100 d'acide azotique. Très employé contre les diarrhées chroniques; son effet est multiple : il absorbe H^2S intestinal (selles noires et désinfectées), et modifie la muqueuse par l'acide qu'il met en liberté au contact de l'eau ($2AzO^4Bi + H^2O = 2AzO^3H + Bi^2O^3$); ainsi s'explique son action contre le flux nasal alcalin du coryza chronique.

Réactions caractéristiques des sels de bismuth : 1° Solution dans HCl précipite en noir par H^2S; — 2° solution dans HCl, traitée par un excès d'eau, donne un précipité blanc d'oxysel, insoluble dans l'acide tartrique.

Action physiologique. — Les dérivés bismuthiques purs peuvent être employés à haute dose et pendant plusieurs jours de suite, sans inconvénient, ce qui tient à leur absorption extrêmement faible, bien que réelle. Le bismuth absorbé est éliminé en faible proportion par les urines, mais surtout par la bile; cette élimination est très lente, par suite d'une localisation dans le foie où le métal persiste très longtemps après suspension du traitement.

Le sous-nitrate du commerce, additionné du produit de la précipitation de ses eaux-mères par l'ammoniaque ou le carbonate de soude (oxyde blanc de Bi), peut ren-

fermer de l'arsenic, du plomb, du cuivre, de l'argent, qui lui communiquent des propriétés physiologiques spéciales et une action très variable avec la dose.

Ainsi un sous-nitrate arsenical administré à haute dose n'aura pas d'effet nuisible, l'acidité du suc gastrique se portant tout entière sur l'oxyde de bismuth en excès, tandis qu'à dose faible, au contraire, l'arséniate de bismuth sera attaqué, dissout et absorbé.

ARGENT, $Ag^{I} = 108$.

Métal blanc, de $D = 10,5$, fusible à 1 000°, inaltérable à l'air; noirci par les émanations sulfhydriques; est dissout par AzO^3H, SO^4H^2, résiste aux acides organiques, aux alcalis à la chaleur du rouge.

Ne paraît pas attaqué par les sucs digestifs (pilules enrobées à l'argent). Les alliages d'Ag et Cu (50 à 200 p. 1000) usités pour la fabrication des couverts et des surtouts de table sont attaqués par les acides des aliments (formation de vert-de-gris par les aliments vinaigrés, par le vin conservé dans une timbale d'argent). Les pièces neuves qui ont subi le blanchiment (enlèvement de Cu superficiel par oxydation au rouge et dissolution dans SO^4H^2 étendu) sont moins altérables.

L'argent entre dans la composition de certains alliages dentaires.

Oxyde d'argent, Ag^2O. — Poudre brune, très soluble dans AzH^3, décomposée par les matières organiques ou par la chaleur à 100° en Ag et O.

Chlorure d'argent, AgCl. — Corps blanc, noircissant à la lumière, rapidement quand il est humide, insoluble dans l'eau, très soluble dans AzH^3; fondu, prend l'aspect de la corne (argent corné).

A été employé à l'intérieur dans le traitement des af-

fections nerveuses, à l'état naissant (masse pilulaire contenant $AzO^3Ag + NaCl$); le sel insoluble dans l'eau se dissout sensiblement dans les chlorures alcalins et paraît absorbé sous la forme d'un chloro-albuminate : cette absorption est démontrée par la coloration ardoisée que prennent les parties du corps exposées à la lumière.

Azotate d'argent, AzO^3Ag. — Sel blanc, anhydre, cristallisé en grandes lames à saveur métallique très désagréable, fusible avec décomposition partielle en Ag brun si la température est trop élevée. Noircit et se réduit encore sous l'influence de la lumière, et surtout au contact des matières organiques (en solution ammoniacale, encres à marquer le linge); se dissout dans son poids d'eau froide et 10 fois son poids d'alcool.

Formes médicales : Crayons cylindriques (pierre infernale), avec ou sans âme en fil d'argent fin, comme caustique; solution aqueuse à titre variable. — *Emploi médical :* 1° à l'intérieur, dans le traitement de l'épilepsie, des maladies de la moelle, les gastralgies, les diarrhées rebelles (dose de $0^{gr},01$ à $0^{gr},04$); est transformé d'abord, dans l'estomac, en AgCl; — 2° à l'extérieur ou dans les cavités ouvertes, pour cautériser bourgeons charnus, granulations, chairs fongueuses, fausses membranes; en collyre contre les maladies de la cornée, et en injections diverses. — Entre dans la composition de certaines teintures des cheveux en noir (solutions séparées de AzO^3Ag et, comme réducteur, d'acide pyrogallique; solution unique d'hyposulfite double d'Ag et Na); on doit sévèrement proscrire les cyanures doubles de cet usage.

Cyanure d'argent, CyAg. — Corps blanc, amorphe, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués, soluble dans les cyanures alcalins; le cyanure double de Ag et K sert dans l'argenture galvanique.

Réactions caractéristiques des sels d'argent : 1° Saveur métallique très désagréable; — 2° solution + H^2S, précipité noir (AgS); — 3° HCl ou un chlorure donne un précipité blanc caillebotté, soluble dans AzH^3.

Action physiologique. — Certaines préparations d'argent ne sont pas absorbées (Ag métallique, sulfure). Les chlorure et iodure paraissent absorbés en petite quantité, après une dissolution partielle dans les chlorures alcalins des liquides organiques; la majeure partie passe dans les fèces à l'état de sulfure d'argent. Le nitrate d'argent est transformé dans le tube digestif en chloro-albuminate insoluble, qui n'en pénètre pas moins dans le sang et va se localiser dans le foie, le cerveau, les reins, les capsules surrénales et le plexus choroïde, où on peut retrouver des dépôts d'argent un temps très long (5 ans) après la cessation du traitement argentifère. L'argent est éliminé par les urines, qui sont souvent albumineuses, la bile et la sueur. La teinte ardoisée que prend la peau après absorption prolongée des préparations argentiques (24 gr. de nitrate en six mois) ne disparaît que difficilement après quelques années.

La chute dans l'estomac d'un fragment de crayon de nitrate d'argent est suivie de vomissements énergiques qui expulsent le toxique et le chlorure d'argent déjà formé dans l'organe en présence des liquides acides qu'il renferme.

MERCURE, $Hg^{I \text{ ou } II} = 200$.

Métal liquide, d'un blanc brillant, volatil à 357°, et déjà très sensiblement à la température ordinaire. La présence dans l'air de ses vapeurs est démontrée par le blanchiment d'une feuille d'or, et mieux par la réduction

en noir d'une bandelette de papier filtre blanc imprégné de nitrate d'argent ammoniacal ou de chlorure de palladium dilué (papier de Merget). L'ébullition prolongée avec l'eau distillée met en dissolution une trace de mercure décelable au papier de palladium (Ritter) : cette eau mercurialisée a été employée comme vermifuge.

Le mercure résiste à l'action de HCl, mais est facilement transformé par les acides sulfurique (à chaud) et nitrique en sels de Hg′ ou Hg″ suivant les proportions respectives d'acide et de métal. L'ébullition avec une solution de sel marin dissout un peu de mercure à l'état de sublimé (Miahle) :

$$Hg + 2\,NaCl + H^2O + O = HgCl^2 + 2\,NaHO$$

A l'état très divisé, le mercure pulvérulent est gris terne (pommades, onguent gris, mercure crayeux, etc.); et c'est dans ces conditions, quand il n'est pas incorporé à un corps gras, qu'il émet le plus de vapeurs dans l'air (mercure éteint par trituration avec de la craie).

Le mercure amalgame une lame bien décapée de cuivre ou d'or; l'amalgame, chauffé dans un tube étiré, perd le mercure qui se condense en gouttelettes brillantes dans la partie étroite et refroidie du tube.

Usage médical du mercure. — Ingestion du métal à haute dose (200 à 300 gr.) pour la réduction du volvulus; entre dans la composition des amalgames dentaires. Emploi du mercure très divisé (éteint), soit pour des inhalations de vapeurs mercurielles dans un espace clos (mercure crayeux), soit en applications externes sous forme de pommade mercurielle, onguent gris, emplâtre de Vigo; enfin, à l'intérieur, pilules de Belloste, mercure gommeux de Plenck.

Oxyde mercureux, Hg^2O. — Précipité noir de Hahnemann, très instable.

Oxyde mercurique, HgO. — Insol. dans l'eau, décom-

posé par la chaleur en O + Hg, dissout par les acides moyennement concentrés.

Modification rouge obtenue par calcination du nitrate, réservée pour l'usage externe (pommade de Desault, de Lyon, Vve Farnier, etc.); modification jaune obtenue par voie humide, forme la base de l'eau phagédénique jaune (mélange d'eau de chaux et de sublimé sans excès), est plus facilement attaquée par les acides que la première.

Sulfure mercureux, Hg^2S (éthiops minéral). — Poudre noire qui paraît contenir un mélange de Hg + HgS.

A été employé en association avec le sulfure d'antimoine (éthiops antimonial de Malouin).

Sulfure mercurique, HgS (cinabre, vermillon). — Poudre rouge plus ou moins foncé, qui noircit à chaud et se volatilise, brûle au chalumeau avec odeur sulfureuse, colorée en noir par AzO^3Ag ammoniacal (distinction d'autres couleurs rouges); insoluble dans l'eau et les acides, sauf l'eau régale.

Très employé comme colorant : bougies rouges, cire à cacheter, peinture, etc.; a été utilisé dans les affections cutanées rebelles.

Chlorure mercureux, HgCl (calomel). — On doit employer exclusivement, en médecine, le calomel dit *à la vapeur*, extrêmement ténu et bien lavé. Corps blanc, insoluble dans l'eau et l'alcool, volatil, décomposé partiellement à la lumière ($Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg$) et coloré en gris par Hg. Est noirci par l'ammoniaque. Faiblement attaqué par les acides dilués, il est transformé par HCl concentré, à chaud, en $HgCl^2$; les chlorures alcalins le transforment aussi partiellement en sublimé soluble (MIAHLE) :

$$Hg^2Cl^2 + 2NaCl + 2H^2O = 2HgCl^2 + 2NaHO + H^2$$

Agissent de la même façon, les bromures et iodures alcalins et l'acide cyanhydrique.

Employé à dose réfractée (1 à 10 centigr.) comme altérant, et amène alors facilement la salivation mercurielle, ou à dose massive (2 décigr. à 1 gr.) comme purgatif avec action déplétive sur la sécrétion biliaire. Dans ce dernier usage, éviter l'ingestion consécutive de boissons ou aliments salés et de médicaments bromurés ou iodurés qui provoquent des accidents d'entérite plus ou moins violents, par suite d'une production de sublimé corrosif.

Chlorure mercurique, $HgCl^2$ (sublimé corrosif). — Cristaux blancs, très denses, peu solubles dans l'eau (6 gr. au litre), très solubles dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les chlorures alcalins (128 gr. pour 100 cc. de NaCl saturé à 15°); saveur métallique très prononcée et persistante ; fusible à 265° et volatil à 293°. Forme avec les chlorures, bromures et iodures alcalins, des sels doubles très solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'éther; le sel d'Alembroth (chlorure double de Hg et AzH^4) sert à préparer des bains mercuriels. La formule suivante donne une solution concentrée et stable, pour les hôpitaux, au titre de $0^{gr},5$ pour 1 cent. cube (HOMEYER et RITSERT) :

Sublimé : 50 gr.; — chlorure de sodium : 10 gr.; — Eau : 90 gr.

Le sublimé entre dans la composition de nombreux médicaments : liqueur de van Swieten à 1 p. 1 000, mercure soluble de Miahle, lait antéphélique, eau de Guerlain, biscuits dépuratifs, trochisques au minium, chloro-albuminate ou chloro-peptonate mercuriques pour injections hypodermiques ou antiblennorrhagiques, pommade de Cyrillo, lotions parasiticides (1/1 000), solutions antiseptiques colorées en bleu pour en éviter

l'ingestion (0,5 p. 1 000) très employées après l'accouchement, en injections, etc.

Iodure mercureux, Hg^2I^2. — Poudre verte, insoluble dans l'eau et l'alcool, très instable et décomposée par la lumière et les chlorures alcalins, en iodure mercurique et mercure; pilules contre la syphilis.

Iodure mercurique, HgI^2. — Poudre rouge, stable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud et cristallisant par le refroidissement. Chauffé, devient jaune et repasse au rouge par le frottement, après refroidissement; se dissout facilement dans les chlorures, bromures, iodures et cyanures alcalins.

Azotate mercureux, AzO^3 Hg. — Sel blanc cristallisé, peu soluble dans l'eau.

Corrosif énergique, dangereux par sa transformation, au contact des sels des tissus, en calomel insoluble et fixe.

Azotate mercurique, $(AzO^3)^2Hg$ (nitrate acide de mercure). — Cristaux blancs, solubles dans l'eau acidulée; la solution, par un excès d'eau, donne un précipité jaune de turbith nitreux : $(AzO^3)^2Hg,2HgO,H^2O$.

Fréquemment employé comme caustique contre les dartres rongeantes, les ulcères cancéreux du col de la matrice, etc.

Sulfate mercurique, SO^4Hg. — Sel blanc, cristallisé, décomposé par un excès d'eau en acide et turbith minéral jaune, insoluble, $SO^4Hg,2HgO$. Sert comme excitateur et dépolarisant dans la pile de Marié-Davy.

Réactions caractéristiques des sels : a) mercureux. — 1° Solution aqueuse + HCl, précipité blanc noircissant par AzH^3 ; — 2° solution + IK : précipité vert ; — *b) mercuriques :* 1° solution aqueuse + KHO, précipité jaune de HgO ; — 2° solution + IK : précipité rouge, soluble dans un excès de réactif. — Une lame de cuivre plongée dans une solution mercurielle quelconque se recouvre d'un amalgame de mercure.

Action physiologique du mercure. — L'ingestion du

mercure métallique à haute dose, comme moyen de résolution mécanique du volvulus, est absolument inoffensive. Il n'en est plus de même des vapeurs mercurielles, dont l'inhalation par les poumons est suivie d'une absorption manifestée par des accidents de salivation plus ou moins graves (constructeurs de baromètres et thermomètres, fabriques de glaces, métallurgie de l'or et de l'argent, vapeurs dégagées par la combustion de bougies et de cire à cacheter colorées par le vermillon), et utilisée dans le traitement de la syphilis (mercure crayeux).

Les frictions mercurielles donnent lieu également à une absorption en nature; leur usage prolongé permet de déceler la présence des vapeurs de mercure dans l'haleine par le papier de Merget (RITTER), et donne lieu à une localisation spéciale dans les cavités des os longs; en même temps, la sueur transforme partiellement le métal en sublimé qui est également absorbé et peut provoquer des accidents d'intoxication. — *Contrepoison des vapeurs mercurielles :* Dégagement de chlore (vases pleins d'hypochlorite de chaux) dans l'atmosphère des ateliers et lavage des mains des ouvriers, après le travail, avec une solution chlorée, pour transformer Hg en $HgCl^2$ non volatil à la température ordinaire et soluble dans l'eau.

Action physiologique des dérivés du mercure. — Comme ceux du plomb, les dérivés mercuriels agissent de façon très variable sur l'organisme, suivant la dose et la solubilité du composé.

1° A *dose forte,* les corps très solubles dans l'eau ($HgCl^2$, AzO^3Hg, etc.) ou facilement solubles dans le suc gastrique (HgO) ou dans les liquides salés (calomel et NaCl, IK, BrK) déterminent, par leur affinité énergique pour les tissus organiques, une *gastro-entérite*

suraiguë, manifestée par des douleurs stomacales et des coliques violentes, des vomissements muqueux et sanguinolents, enfin des évacuations alvines également sanguinolentes; la mort clôt la scène en douze ou trente-six heures, quelquefois en trois ou quatre jours seulement.

L'*intoxication subaiguë* se manifeste presque toujours par une vive irritation de la bouche et des gencives, avec ptyalisme; les parois du tube digestif sont vivement enflammées ainsi que les muqueuses respiratoire et génito-urinaire, alors même que le toxique a pénétré par l'épiderme.

Contrepoisons de l'intoxication aiguë et subaiguë : Savon, albumine, lait et vomitif; sulfure de fer précipité et vomitif. Si le mercure a pénétré par la peau : lavages locaux à l'eau savonneuse, puis sulfureuse.

2° L'*intoxication chronique*, si fréquente chez les ouvriers qui manient le mercure, peut se produire par le tube digestif, les poumons, la peau ou le tissu souscutané; elle est consécutive à l'absorption lente, mais continue, d'un composé mercuriel soluble (injection hypodermique de chloro-peptonate) ou insoluble (mercure éteint et en vapeurs, calomel, iodure de mercure, etc.), qui détermine, au bout d'un temps plus ou moins long, l'apparition des *accidents secondaires :* le malade perçoit une saveur métallique nauséabonde; les gencives s'enflamment et se détachent du col de la dent; elles sont blanches et saignent au moindre attouchement; le *ptyalisme* s'établit, suivi du *tremblement mercuriel* des bras, puis des jambes. Il se produit une hypersécrétion de la bile (selles vertes du calomel), du suc pancréatique, etc.; les urines sont souvent glucosiques. — *Contrepoisons :* Boissons et bains sulfureux, et, à l'intérieur, iodure de potassium qui transforme le

mercure de l'organisme en iodure double $HgI^2,2IK$, soluble et dialysable ; le métal apparaît dans les urines vers le troisième ou le quatrième jour de l'usage du médicament et s'élimine ainsi en trois ou quatre semaines.

Mode d'absorption et élimination des composés mercuriels. — Pour le mercure métallique, on a vu que partie pénètre en nature, partie après transformation préalable en sublimé au contact des liquides de l'organisme. Pour les préparations mercurielles, le composé qui a pénétré dans le sang passe tout d'abord à l'état de dérivé mercurique sous l'influence des chlorures de l'économie, puis se transforme en chloro-albuminate de mercure soluble dans un excès d'albumine et surtout dans les chlorures alcalins (MIAHLE), lequel diffuse dans tout l'organisme et porte principalement son action sur les glandes par lesquelles il tend à s'éliminer, glandes salivaires et sudoripares, reins. Le toxique est rejeté partiellement par les urines, la bile (et les fèces), la sueur, la salive, mais paraît se localiser, pendant un certain temps, dans le foie. Le traitement par l'iodure de potassium est basé sur des considérations analogues à celles qui ont été discutées pour le plomb.

MÉTAUX DE LA TROISIÈME SECTION.

ALUMINIUM, $Al^{III} = 27,5$.

Obtenu pour la première fois par Sainte-Claire Deville, est aujourd'hui préparé industriellement en grandes quantités, ainsi que ses bronzes, par les procédés de l'électro-métallurgie.

Métal blanc bleuâtre, malléable, ductile et rigide, tenace, sonore et très léger ($D = 2,56$), assez tendre, fusible vers 700°, fixe, inaltérable à l'air sec et humide, non coloré par

les émanations sulfureuses, sans action sur SO^4H^2 et AzO^3H à la température ordinaire, dissous par HCl, NaHO, KOH avec dégagement de H^2.

Par son extrême légèreté, sa ténacité et le peu de nocuité de ses composés, ce métal pourra sans doute devenir d'un emploi avantageux pour les usages domestiques (couverts, timbales, gamelles et casseroles militaires, etc.). Il n'en est pas de même du bronze d'aluminium (Al et Cu), qui présente les inconvénients de tous les alliages du cuivre.

Oxyde d'aluminium, Al^2O^3 (alumine). — Corps blanc pulvérulent, insoluble dans les acides et les alcalis quand il a été calciné. Obtenu par précipitation, entraîne les matières colorantes dissoutes en formant des laques.

Se trouve à l'état de traces dans les vins naturels (0,012 à 0,036 par litre, L'Hote).

Sulfate d'aluminium, $(SO^4)^3Al^2$,18 aq. — Lamelles déliquescentes, très solubles dans l'eau (2 parties), à réaction acide; saveur astringente, puis sucrée; coagule l'albumine, mais un excès redissout le précipité.

Existe à l'état de sel basique dans la solution alumineuse benzinée de Mentel, employée comme topique et astringent plus actif que l'alun contre les plaies de mauvaise nature, et en injection contre la leucorrhée.

Silicates d'aluminium. — Quelques argiles, plus ou moins colorées par de l'oxyde de fer, ont été employées autrefois comme astringents et absorbants dans les diarrhées (terre bolaire, terre sigillaire, terre de Lemnos).

Aluns. — Nom générique donné à des sulfates doubles répondant à la formule générale $(SO^4)^3M^{III2}$, SO^4M^{I2}, 24 aq., et cristallisant en octaèdres isomorphes; M^{III} peut-être Al, Cr, Mn, Fe, et $M^I = $ K, Na, AzH^4, Ru, Cœ, Th.

Alun de potasse, $(SO^4)^3Al^2$,SO^4K^2,24aq. — Octaèdres volumineux et blancs, solubles dans 10 parties

d'eau froide; saveur astringente et sucrée; coagule l'albumine, mais un excès redissout le précipité. Une calcination modérée lui enlève la majeure partie de son eau de cristallisation et laisse une masse blanche, pulvérulente, d'*alun calciné*, qui doit se redissoudre complètement dans l'eau tiède; poussée trop loin, la calcination décompose $(SO^4)^3Al^2$ et laisse un mélange de Al^2O^3 insoluble et SO^4K^2. L'alun est employé comme escharotique léger (alun calciné, pierre divine de Sampso), et en solution comme astringent et hémostatique (eau de Pagliari). On l'a ajouté frauduleusement aux vins pour leur donner de l'astringence, et aux farines avariées pour en tirer un pain de belle apparence.

Outremers. — Poudres de nuances variant du blanc au bleu, en passant par le violet, le rose, le vert, le brun, et obtenues par la calcination d'un mélange de S, NaHO, SiO^2 et Al^2O^6. La coloration paraît due à l'oxydation variable de S et supportée, mordancée et fixée par les trois autres substances. Insolubles dans l'eau et non toxiques, ils sont décolorés par les acides minéraux avec dégagement de H^2S et SO^2.

Réactions caractéristiques des sels d'aluminium : 1° Solution incolore, à saveur astringente et sucrée; — 2° solution + KHO, précipité soluble dans un excès de réactif et précipité par AzH^4Cl et non H^2S.

Action physiologique des dérivés alumineux. — Par suite de l'affinité des dérivés solubles pour les matières albuminoïdes, on comprend qu'ils provoquent des phénomènes d'inflammation dans le tube digestif, et que l'usage prolongé de doses faibles (vin et pain alunés) amène quelquefois un catarrhe chronique de l'estomac et de l'intestin. — *Contrepoison* : magnésie gélatineuse.

ZINC, $Zn^{II} = 65,2$.

Métal blanc bleuâtre, cassant à chaud, fusible à 412° et répandant à l'air, au-dessus de 932°, des fumées blanches de ZnO ; rapidement terni à l'air humide, se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate.

Attaqué et dissous par presque tous les acides minéraux et organiques et les bases, avec dégagement d'hydrogène; l'attaque est d'autant plus lente que le métal est plus pur. L'eau distillée donne un hydrocarbonate; si elle est chlorurée, un oxychlorure; une partie seulement de ces sels reste en dissolution et communique au liquide des propriétés émétiques. On ne peut donc se servir d'ustensiles culinaires en zinc pour conserver l'eau potable, et à plus forte raison les vins, vinaigres, ni pour y préparer ou y conserver des aliments acides ou salés; il en est de même du fer galvanisé et des objets recouverts d'une couche de peinture au blanc de zinc (baquets). Le zinc du commerce, rarement pur, contient presque toujours As, Pb, Fe; il est utilisé en nature (lames, fils) ou à l'état d'alliages (laiton ou cuivre jaune, argentan); le laiton fait la matière de beaucoup de vases culinaires, qui doivent toujours être convenablement étamés.

Oxyde de zinc, ZnO. — Corps blanc amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis; jaunit à chaud et redevient blanc par le refroidissement.

Non coloré par les émanations sulfureuses et inoffensif, a été proposé pour remplacer la céruse en peinture (blanc de zinc). Employé comme antispasmodique (pilules de Méglin); les *tuthies* ou *cadmies* sont de l'oxyde impur employé autrefois en collyre.

Chlorure de zinc, $ZnCl^2$. — Masse blanche, déliquescente, fusible vers 250°, puis volatile; la solution perd HCl à l'ébullition et se transforme en oxychlorure; très soluble dans l'eau et l'alcool.

Emploi médical. — Caustique dans la pâte de Canquoin ($ZnCl^2$ dissout plus facilement le tissu conjonctif interstitiel que la peau); — lotions, injections antiseptiques et désinfectantes; — sert à la conservation des cadavres (injection dans la carotide de 4 litres de solution à 25° Baumé, pour un cadavre).

Oxychlorure. — $ZnCl^2$ dissout jusqu'à 9 parties d'oxyde ZnO en formant une masse qui se solidifie rapidement.

Elle est très employée comme mastic dentaire.

Hydro-carbonate de zinc $(CO^3Zn)^2(ZnO^2H^2)^3$. — Sel blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Iodure, ZnI^2. — Sel blanc, déliquescent, très soluble.

Phosphure de zinc, Zn^3Ph^2. — Corps noir, insoluble dans l'eau, attaqué par les acides avec dégagement de PhH^3.

Employé dans les affections nerveuses.

Sulfate de zinc, SO^4Zn,7 aq (vitriol blanc). — Cristaux aiguillés, solubles dans 2 parties 1/2 d'eau, insolubles dans l'alcool; acide au tournesol, saveur astringente.

Emploi médical. — Vomitif à la dose de $0^{gr},5$ à 1 gr.; — à l'extérieur, collyre à l'eau de rose, injections antiblennorrhagiques et antileucorrhéiques.

Réactions caractéristiques des sels de zinc : 1° Saveur astringente, désagréable et nauséeuse de la solution incolore; — 2° solution + KHO, précipité blanc soluble dans un excès de réactif et reprécipité par H^2S et non AzH^3.

Action physiologique des dérivés zinciques. — Le métal zinc, mis au contact de produits alimentaires, a provoqué de nombreux accidents se bornant heureusement à une gastrite plus ou moins violente (vin et bière des

baquetures, marinades faites dans des vases en zinc). En effet, l'ingestion de doses un peu fortes d'un sel de zinc non corrosif, comme le sulfate de zinc, qu'on a confondu à diverses reprises avec le sel de Glauber et administré comme purgatif à la dose énorme de 30 à 60 grammes, provoque immédiatement des vomissements énergiques qui expulsent la totalité du sel. Il en est donc de même du zinc que du cuivre, et l'action des dérivés zinciques est toute locale; mais quelquelois les vomissements ont été suivis d'évacuations alvines sanguinolentes. La mort est très rare, et l'autopsie révèle l'irritation des muqueuses de l'estomac et de l'intestin. — *Contrepoisons :* magnésie ou savon.

Les ouvriers qui fabriquent le blanc de zinc sont quelquefois sujets à des affections catarrhales chroniques des intestins; on a parlé d'accidents consécutifs à l'usage de biberons en caoutchouc blanc qui renfermaient jusqu'à 50 p. 100 d'oxyde de zinc, et d'éruptions cutanées provoquées par des cols en papier recouverts d'un enduit à l'oxyde de zinc.

Les sels de zinc solubles sont probablement absorbés à l'état de chloro-albuminates, puisqu'on trouve le métal dans le foie (HEPP), la rate; il est éliminé assez rapidement et spécialement par les urines (MARMÉ), mais après une localisation momentanée que démontre la persistance du zinc dans les urines quinze jours après la suspension d'un traitement au valérianate de zinc (RITTER).

CHROME, $Cr^{II \text{ ou } III} = 53{,}5$.

Ce métal, qui n'a que des usages industriels (fers et aciers chromés), forme un grand nombre de dérivés oxygénés dont les principaux sont : Cr^2O^3 oxyde de chrome, et CrO^3 anhydride chromique.

Oxyde de chrome, Cr^2O^3 (sesquioxyde). — Poudre verte, insoluble dans l'eau et les acides quand elle a été calcinée.

Très employée comme matière colorante inoffensive.

Le *vert Guignet* est un hydrate de chrome. Calcinés avec AzO^3K, donnent une masse jaune de chromate CrO^4K^2.

Les sels de chrome renferment deux modifications isomériques de l'oxyde : les sels verts sont incristallisables, les sels violets cristallisent, mais sont transformés par l'ébullition en sels verts ; ils ne paraissent pas vénéneux. *L'alun de chrome* $(SO^4)^3Cr^2,SO^4K^2,24$ aq, se forme dans les piles au bichromate et cristallise en octaèdres violet foncé ; il est employé dans l'industrie.

Acide chromique, CrO^3. — Cristaux rouge rubis, déliquescents, dont la solution aqueuse est orangé foncé (CrO^4H^2). Oxydant très énergique, il enflamme l'alcool et dégage du chlore avec HCl; il corrode la cellulose; sa saveur est très astringente; il coagule l'albumine.

Employé comme caustique, sur des tampons d'amiante, contre les granulations, verrues, ulcérations et plaies de mauvaise nature, les morsures de la vipère (supérieur à MnO^4K). Vénéneux ainsi que ses sels.

Chromates neutres, CrO^4M^2, sels jaunes; **chromates acides,** CrO^4MH, sels rouges. Les **bichromates,** $Cr^2O^7M^2$ correspondent aux bisulfates. Les sels alcalins sont solubles; les autres sont insolubles ou peu solubles ; ils sont caractérisés par les précipités jaune et rouge orangé qu'ils donnent avec les solutions de Pb, Ag et Hg', et par la coloration verte qu'ils produisent avec l'acide sulfureux. Les chromates insolubles donnent une liqueur verte (chlorure de chrome) quand on les traite par l'alcool et HCl ; le métal transformé en chlorure est souvent insoluble dans l'alcool (chromate de plomb).

Chromate de potassium, CrO^4K^2. — Cristaux jaunes, très solubles dans l'eau ; a été essayé comme vomitif.

Bichromate de potassium, $Cr^2O^7K^2$. — Cristaux rouges, solubles lentement, à action caustique ; les

ouvriers qui le manient sont sujets à des éruptions pustuleuses, à des ulcérations et quelquefois à la carie des os du nez. A l'intérieur, poison violent; a été employé à dose réfractée, à l'intérieur, dans les accidents secondaires de la syphilis et certaines dyspepsies, et à l'extérieur comme caustique et désinfectant.

MANGANÈSE, $Mn^{II, III \text{ ou } IV} = 53$.

Ce métal est très répandu dans le règne minéral, et l'on admet son existence constante dans le globule sanguin; il n'a que des usages industriels (fer et acier au manganèse), et forme un grand nombre de dérivés oxygénés : MnO, MnO^2, Mn^2O^3, MnO^3, MnO^4H^2, MnO^4H.

Protoxyde, MnO, blanc à l'état d'hydrate, s'oxyde rapidement à l'air et brunit. Forme des sels stables à peine rosés, incolores en solution.

Sesquioxyde, Mn^2O^3, forme des sels pourpres instables, sauf l'alun de manganèse.

Bioxyde, MnO^2, oxyde natif, sert à la préparation de l'oxygène, du chlore, comme dépolarisant solide dans les piles Gaiffe et Leclanché. Renferme souvent des dérivés de Ba et Pb.

Acide manganique, MnO^4H^2, inconnu en liberté; le manganate de potassium obtenu en calcinant MnO^2 avec KOH ou ClO^3K est une masse verte dont la solution absorbe O et devient violette (permanganate).

Acide permanganique, MnO^4H, se décompose avec explosion dès qu'il est mis en liberté.

Le **permanganate de potassium**, MnO^4K, cristallise en aiguilles violet noirâtre, à reflets métalliques, solubles en pourpre dans 15 à 16 parties d'eau froide ; la solution violette est réduite en manganate vert par les alcalis. C'est un des oxydants les plus énergiques, et il est décomposé en K^2O, O^5 et $2MnO$ qui s'oxyde et devient brun en donnant Mn^2O^3 insoluble si le liquide est

neutre, qui reste en solution incolore quand le liquide est acide. Aussi est-il décoloré par les acides sulfureux et sulfhydrique, les sels ferreux et en général les sels au minimum d'oxydation, et par un grand nombre de matières organiques. Le linge bruni par son action doit être lavé à l'eau sulfureuse. Ce sel doit être mélangé avec précaution avec les substances organiques : ainsi un mélange de glycérine et de MnO^4K déflagre par trituration. Sa solution possède un spectre d'absorption cannelé spécial.

Applications médicales des dérivés du manganèse. — Le manganèse accompagnant le fer dans le sang, on a essayé, dans la chlorose, les sulfate, chlorure, carbonate et lactate de manganèse. Quelques eaux minérales ferrugineuses contiennent du bicarbonate de Mn ; l'action physiologique de ces sels est encore douteuse.

Le **permanganate** est employé comme désinfectant dans le traitement des plaies fétides, des foyers purulents, de l'ozène ; on l'a préconisé en injections contre la blennorrhée, et localement en injections hypodermiques réitérées à 1/100 contre la morsure des serpents (MEIRELLES, de Rio-Janeiro).

FER, $Fe^{\text{II ou III}} = 56$.

Le plus répandu et le plus usuel de tous les métaux ; non toxique. Métal blanc brillant, se conservant dans l'air sec à la température ordinaire, se couvrant de rouille dans l'air humide. Chauffé au rouge au contact de la vapeur d'eau, il se transforme en *oxyde noir magnétique* avec dégagemen, d'H ; le même corps se forme à la chaleur du poêle (préparation de l'*éthiops martial*). Il est attaqué et dissous par tous les acides minéraux et la plupart des acides organiques ; il se dégage alors de l'hydrogène mêlé de H^2S, PhH^3, AsH^3, C^nH^m, qui proviennent des impuretés du métal.

Le fer employé à l'intérieur doit être pur, les éructations odorantes qu'il provoque au contact du suc gastrique fatiguant beaucoup les malades; quand on le traite dans un tube d'essai par un acide, le gaz produit doit être inodore et ne pas colorer un papier plombique. On se sert en pharmacie du *fer porphyrisé* (pointes de Paris broyées entre des boulets de fonte dans une turbine) présentant un grand état de division, peu coûteux et assez pur, — du *fer réduit* par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde ferrique, qui, trop souvent, est aussi impur que coûteux ; on a proposé de réduire l'oxalate de fer (fer CROLAS).

Oxyde ferreux, FeO. — Très instable; dès qu'il est mis en liberté à l'état d'hydrate blanc, il s'oxyde et passe au vert, puis au bleu sale et enfin au jaune brun sale (hydrate de fer magnétique).

Oxyde ferrique, Fe^2O^3 (sesquioxyde). — Beaucoup de variétés : fer oligiste, noir et cristallisé, hématite rouge à l'état natif; colcotar, rouge d'Angleterre, *safran de Mars astringent* produit par calcination du vitriol vert.

Hydrate ferrique, FeO^3H^3. — Variétés encore multiples : hématite brune native, rouille $(Fe^2O^3)^2$,3aq contenant toujours de l'ammoniaque ; *safran de Mars apéritif,* rouge, pulvérulent, obtenu par abandon à l'air du carbonate ferreux ; enfin hydrate gélatineux brun. Tous ces composés, sauf le dernier, sont trop cohérents et se dissolvent difficilement dans l'acide chlorhydrique même concentré.

L'*hydrate gélatineux brun* est le contrepoison officinal de l'acide arsénieux; préparé par réaction de l'ammoniaque sur le chlorure ferrique, il se dissout très facilement dans les acides, mais perd peu à peu H^2O, devient ocreux et difficilement soluble dans les acides.

Un *hydrate ferrique soluble* ne possédant aucun des caractères des composés ferriques fait la base du *saccharure de fer.*

Oxyde magnétique, $Fe^3O^4 = FeO + Fe^2O^3$. — Aimant, oxyde de fer noir des battitures; peut être préparé par double décomposition et constitue l'*éthiops martial*, poudre noire, attirable à l'aimant, qu'on a essayée à l'intérieur.

Sulfure ferreux, FeS. — Précipité noir gélatineux, obtenu par voie humide en précipitant SO^4Fe par $(AzH^4)^2S$, lavant et conservant sous l'eau sulfhydrique; c'est le contrepoison officinal des métaux des deux premières sections, à la dose de 5 à 10 gr., seul ou associé à MgO.

Bisulfure, FeS^2 (pyrite). — Cristaux natifs, jaune d'or, presque toujours arsenicaux, ainsi que les corps qu'on en retire (S, SO^4H^2, SO^4Fe).

Iodure ferreux, FeI^2. — Masse verte, très altérable, à saveur iodée et ferrugineuse, préparée par union directe des deux éléments en présence de l'eau, et employée sous forme de sirop du Codex, pilules de Blancard, dragées de Gille. Transformé, dans l'économie, en iodure alcalin qui est rejeté par les urines.

Chlorure ferreux, $FeCl^2.4$ aq. — Cristaux verts, solubles dans l'eau et l'alcool (pilules de Rabuteau), se peroxydant très vite, comme d'ailleurs le précédent.

Chlorure ferrique, $FeCl^3$. — Anhydre, paillettes noires, hygroscopiques; — hydraté, $FeCl^3.5aq$, masses jaunes déliquescentes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (teinture de Bestuchef, gouttes d'or verdissant à la lumière); ne doit pas contenir un excès de Cl ou d'acide, et doit précipiter de suite par une goutte d'ammoniaque.

Le perchlorure du Codex, de $D = 1,26$, sert comme hémostatique à l'intérieur et à l'extérieur, et comme coagulant en injection dans le traitement des anévrismes; à la densité de 1,38, il dissout le tissu artériel. Un excès du sel redissolvant le coagulum d'albumine,

on doit l'employer avec précaution. La solution concentrée et brune de $FeCl^3$ peut dissoudre de fortes proportions d'hydrate ferrique gélatineux, et donner un oxychlorure pouvant contenir jusqu'à 10 molécules de FeO^3H^3, ne possédant plus les caractères de Cl pas plus que ceux de Fe, mais les reprenant au contact d'un acide fort qui précipite d'ailleurs la solution (BÉCHAMP). Un tel oxychlorure constitue le fer dialysé Bravais.

Depuis quelques années on préconise, pour l'usage interne, le **chloro-peptonate ferrique,** combinaison organométallique qui n'a plus la saveur désagréable des sels ferriques.

Sulfate ferreux, SO^4Fe,7 aq., (vitriol vert). — Gros cristaux verts ; blanc à l'état anhydre ; soluble dans l'eau froide, s'oxydant et brunissant à l'air. Très employé dans l'industrie (teinture; fabrication des encres, du bleu de Prusse, du colcotar, etc.). Le sel du commerce contient souvent du cuivre et un sel ferrique.

Sert comme désinfectant économique des fosses d'aisance en fixant H^2S et AzH^3.

Sulfate ferrique $(SO^3)^4Fe^2$. — Sel brun dont la solution à 1 p. 100 serait aussi désinfectante et beaucoup plus antiseptique que le sel ferreux.

Hypophosphite, phosphate et arséniate ferreux, essayés en médecine, mais tous très altérables.

Phosphate ferrique soluble de Leras. — Pyrophosphate ferrique dissous dans le pyrophosphate de sodium. Lamelles jaunâtres, ayant un aspect cristallin, solubles dans l'eau, de saveur salée et non ferrugineuse ; solution non précipitée par les acides, les bases, les carbonates, le cyanure jaune ; ne coagule pas l'albumine et paraît éliminée sans modification par les urines.

Carbonate ferreux, CO^3Fe. — Corps blanc verdâtre,

insoluble, facilement soluble dans les acides, même dans l'eau chargée de CO^2; très oxydable. Médicament employé sous diverses formes destinées à retarder autant que possible l'oxydation du sel, qui devient brun à l'air : pilules de Vallet, CO^3Fe enrobé dans du miel ; — pilules de Blaud, mélange de SO^4Fe et CO^3K^2 incorporé au miel ; — pilules à enrobage double, masse interne de SO^4Fe séparée par une couche de sucre du bicarbonate de K.

Eaux ferrugineuses. — Presque toutes les eaux ferrugineuses, Orezza, Renlaigue, etc., renferment du bicarbonate de fer (rarement du sulfate, crénate et apocrénate) associé parfois aux bicarbonates alcalins, ce qui favorise leur conservation ; la proportion de fer est très faible et ne dépasse guère 0gr,15 de $(CO^3)^2FeH^2$ par litre ; à côté, l'on trouve presque toujours des traces de Mn et As. L'arsenic se retrouve surtout à l'état d'arsénite dans les dépôts ocreux formés spontanément dans les bassins de la source.

Réactions caractéristiques des sels ferreux et ferriques : — Solution ferreuse verte, ferrique brun jaune, toutes deux à saveur styptique d'encre ; — 1° Solution ferreuse, précipite en bleu de Turnbull le cyanure rouge et décolore MnO^4K ; — 2° solution ferrique, précipite en bleu de Prusse le cyanure jaune et colore en rouge sang le sulfocyanure de potassium.

Rôle physiologique du fer, théorie de Bunge. — La matière colorante du sang, *hémoglobine*, renferme du fer (0,43 p. 100). Comme, dans la chlorose, le chiffre des globules diminue, on a eu l'idée d'administrer des sels de fer qui doivent agir comme *reconstituants*. On préfère l'usage des sels ferreux à l'intérieur, parce qu'ils sont moins astringents que les sels ferriques ; certains praticiens emploient le mélange des deux. On ne sait du reste pas sous quel état le fer existe dans le globule,

et la théorie permet d'y admettre aussi bien l'existence d'un sel ferreux que celle d'un sel ferrique. Quelques médecins prétendent que le fer n'agit que localement, en stimulant les fonctions digestives; ils font remarquer que les préparations martiales deviennent insolubles dans le suc pancréatique alcalin et ne peuvent être absorbées. Cependant, en présence des chlorures alcalins et de l'albumine, il peut se former des chloro-albuminates solubles. L'élimination du fer par les urines est très faible et s'y produit probablement sous la forme de pigment, puisqu'on constate la presque décoloration des urines des anémiques; on admet qu'elle est plus forte par la bile, la peau, les cheveux.

Dans une longue série de recherches sur la pénétration du fer dans l'organisme animal, Bunge a été amené à énoncer les conclusions suivantes : L'organisme humain, du poids de 70 kil., renferme 3gr,1 à 3gr,3 de fer, pour la plus grande partie à l'état d'hémoglobine. Sous l'influence d'un traitement ferrugineux, l'augmentation de l'excrétion du fer par l'urine est insignifiante et ne paraît pas prouver la résorption des sels de fer inorganiques; le métal trouvé en proportion relativement grande dans les fèces peut provenir en entier du fer non résorbé; et si, pour essayer de déterminer la part qui peut revenir au fer éliminé par l'intestin, on met en expérience des animaux affamés, on ne trouve que des quantités impondérables de fer dans les cendres de grandes quantités de bile d'espèces très diverses, et le fer contenu dans les fèces de ces animaux à jeun (0gr,05 à 0gr,17 dans les fèces du chat) doit provenir de la desquamation des cellules épithéliales de l'intestin qui, à l'état sec, en contiennent 0,46 p. 100.

Enfin, tandis que l'injection des sels de fer dans le sang provoque des accidents graves et une inflammation

de la voie d'élimination rénale, on n'observe aucun de ces symptômes lors de l'administration du fer par l'estomac. En résumé, de l'ensemble des faits il semble que les sels de fer ne sont pas du tout résorbés. Le fer réellement absorbable est d'origine alimentaire et contenu dans des combinaisons organiques complexes, élaborées par le processus vital des plantes, inattaquables aux sucs intestinaux, et analogues à la nucléo-albumine ferrugineuse que contient le vitellus de l'œuf. La nucléo-albumine du vitellus, digérée avec du suc gastrique, est dédoublée en peptone soluble et en nucléine insoluble : celle-ci retient tout le fer qu'elle cède, non à l'alcool chlorhydrique, mais lentement à l'acide chlorhydrique aqueux, et d'autant plus vite que l'acide est plus concentré.

Pour expliquer l'heureuse intervention de la médication ferrugineuse dans le traitement de la chlorose (dont nombre de cas sont d'ailleurs guéris sans intervention médicale), Bunge suppose que les sels de fer détournent sur eux l'action décomposante des sulfures alcalins qui se forment dans l'intestin, surtout dans les cas de troubles de la digestion si fréquents dans la chlorose, et préservent de la décomposition les combinaisons organiques ferrugineuses des aliments, qui sont dès lors résorbées; dans ces conditions, l'on conçoit que, pour être efficace, le fer doive être administré à haute dose, suffisante pour fixer tous les sulfures alcalins de l'intestin.

URANIUM, $Ur^{II \text{ ou } III} = 120$.

Les sels uraneux sont verts; les sels uraniques, qui seuls nous intéressent, sont jaunes; ces derniers renferment tous le radical uranyle $(Ur^2O^2)^{II}$ qui se comporte comme un métal

diatomique; l'oxyde d'uranium $(Ur^2O^2)O$ sert pour la fabrication d'un verre jaune brun qui absorbe les rayons chimiques.

L'azotate d'uranium, $(AzO^3)^2(Ur^2O^2)$ a été employé contre le diabète sucré (vin urané de PESQUI).

Le **phosphate uranique**, $PhO^4(Ur^2O^2)H,4$ aq., insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique dilué, soluble dans les acides minéraux, se forme dans le dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées d'urane.

NICKEL, $Ni^{II} = 59$.

Métal magnétique, susceptible d'un beau poli blanc brillant, devenu industriel. Entre dans la composition d'un grand nombre d'alliages : maillechort ou argentan, métal d'Alger, bronze de nickel blanc, etc. Est attaqué par les acides surtout à chaud, résiste à l'action des bases.

Sert à faire des ustensiles pharmaceutiques et culinaires, à recouvrir d'une couche brillante et inoxydable le fer, l'acier, le laiton.

Les sels de nickel sont verts (hydratés) ou jaunes (anhydres). Le sulfate ammoniacal de nickel est employé pour les dépôts électrolytiques du métal.

Action physiologique des sels de nickel. — L'ingestion des sels de nickel n'a produit aucune lésion chez des animaux soumis pendant 160 jours, dont 90 de traitement intensif, à l'absorption du sulfate de nickel ; ils n'offrent pas plus de danger pour les animaux que les sels de fer, d'où résulte l'innocuité des vases en nickel pour les usages culinaires (RICHE et LABORDE). L'effet toxique ne se manifeste qu'après l'injection hypodermique ou intraveineuse de $0^{gr},5$ à 1 gr. de sel par kilogr. d'animal, avec les symptômes suivants : convulsions et

raideurs tétaniques, vomissements et diarrhée, collapsus paralytique, puis asphyxie par arrêt de la fonction cardio-pulmonaire; l'ingestion stomacale de pareille dose provoque des vomissements, de la diarrhée, mais jamais la mort. Les effets sont moins intenses que ceux des sels de cuivre, et si la toxicité du Cu est difficile à réaliser, celle du nickel l'est encore plus. Le nickel se retrouve dans le foie et le cerveau (R. et L.).

COBALT, $Co^{II} = 59$.

Métal souvent arsenical; son oxyde entre dans la composition des émaux bleus. Le nitrate et le chlorure, rouges à l'état d'hydrates, bleus quand ils sont anhydres, sont utilisés comme réactifs et comme encres sympathiques; leur solution est rose ou rouge; elle sert à imprégner les tissus dont on habille les figurines hygrométriques qui prédisent le beau et le mauvais temps à la devanture des opticiens.

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION

(ALCALINO-TERREUX)

BARYUM, $Ba^{II} = 137$.

Protoxyde, BaO. — Préparé par la calcination de $(AzO^3)^2Ba$; masses grises, solubles dans l'eau bouillante avec dégagement de chaleur et formation de l'hydrate de baryte.

Hydrate de baryte, $BaH^2O^2,9aq$. — Cristaux tabulaires blancs, rapidement ternis par CO^2 de l'air, très solubles dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide. Réactif de précipitation de CO^2, SO^4H^2, PhO^4H^3, métaux, pigments, etc.; base caustique.

Bioxyde, BaO^2. — Calciné à l'air, BaO fixe O et donne BaO^2 qui, à une température plus élevée, perd O et régénère BaO (extraction industrielle de l'O de l'air); sert à préparer l'eau oxygénée.

Chlorure, $BaCl^2,2$ aq. — Cristaux blancs, solubles dans l'eau et l'alcool; ce dernier, enflammé, brûle avec une flamme verte.

A été essayé dans le traitement des maladies scrofuleuses; sert au déplâtrage des vins dans le Bordelais (ainsi que le carbonate et le tartrate).

Azotate, $(AzO^3)^2Ba$. — Cristallisé, soluble dans l'eau; très employé comme réactif; entre dans les feux verts.

Sulfate, SO^4Ba. — Corps blanc, insoluble dans les acides et l'eau, non toxique; employé en peinture (blanc de baryte naturel, blanc fixe).

Carbonate, CO^3Ba. — Corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans le suc gastrique; employé comme réactif et comme mort-aux-rats. Faibles traces de bicarbonate dans quelques eaux minérales.

Réactions caratéristiques des sels de baryum : 1° Solution aqueuse + SO^4H^2 où un sulfate, donne un précipité blanc insol. dans AzO^3H étendu; — 2° précipité blanc par le chromate de strontium.

Action physiologique des sels de baryum. — Les sels de baryum solubles, ceux insolubles dans l'eau qui se dissolvent dans les acides, sont toxiques à dose un peu forte. Ils provoquent un catarrhe intestinal très violent, manifesté par des vomissements et des évacuations diarrhéiques, un refroidissement généralisé, des crampes des membres inférieurs; si le patient échappe à la mort, il se produit une constipation opiniâtre. La mort peut survenir plus ou moins rapide, quelquefois au bout de deux heures; à l'autopsie, on peut constater, outre le catarrhe du tube digestif, une irritation du cerveau et des méninges, mais jamais des embolies de sulfate de baryum (Cyon, Socquet et Ogier) auxquelles Onsum voulait rattacher la mort. Le toxique est disséminé dans les organes, intestin, foie, reins, poumons, et passe en mi-

nime proportion dans les urines. — *Contrepoison :* Sulfate de soude ou de magnésie à haute dose, précédé, si possible, d'un lavage de l'estomac.

STRONTIUM, $St^{II} = 87,5$.

Grandes analogies des composés de ce métal avec ceux du baryum. L'azotate sert en pyrotechnie pour les feux rouges.

Quelques eaux minérales renferment des traces de bicarbonate (Carlsbad, Sedlitz, Vichy).

On s'est servi du tartrate de strontium pour déplâtrer les vins, de préférence aux sels de Ba.

Action physiologique. — D'après les expériences de Laborde, loin d'être vénéneux, les sels de strontium auraient une action favorable sur la nutrition générale; ils exciteraient l'appétit, faciliteraient et augmenteraient l'assimilation et la nutrition, feraient croître le poids du corps. L'auteur recommande tout particulièrement le phosphate de strontium à ce point de vue; il a employé avec succès le lactate dans une dyspepsie gastrique invétérée, et conseille de substituer le bromure de strontium à celui de potassium, à cause de la tolérance plus grande de l'organisme pour le premier. Ce bromure ne provoque pas d'éruptions cutanées, mais paraît moins actif que les sels alcalins (HARE).

A l'inverse de Laborde, Duclaux a constaté, sur les animaux, une dégénérescence rénale consécutive à l'ingestion de la strontiane, qui reste toujours en petite quantité dans les vins déplâtrés.

Recherche du baryum dans les sels de strontium. — Les sels de strontium doivent être absolument exempts d'une impureté trop fréquente, la baryte, qu'on recherche comme suit : à une solution à 5 p. 100 du sel examiné on ajoute une so-

lution aqueuse saturée de bichromate de potassium acidulée par $C^2H^4O^2$; on porte à l'ébullition le mélange, qui doit rester limpide en l'absence de toute trace de Ba (PATEIN).

CALCIUM, $Ca^{II} = 40$.

Oxyde, CaO. — Préparé par calcination de CO^3Ca, pierre à chaux impure ou marbre; masses blanches ou grises, carbonatées à l'air, se combinant avec production de chaleur avec l'eau pour donner la

Chaux éteinte, CaH^2O^2, base puissante, soluble dans 780 p. d'eau froide et 1 270 d'eau bouillante; absorbe CO^2 et neutralise les acides. — Sert à faire les mortiers, à la saponification des corps gras.

En médecine, *eau de chaux* à l'intérieur, dans la diarrhée des enfants et la gravelle urique; l'eau de chaux *prime* est plus active (par un peu de KHO) que l'eau *seconde*, ordinairement employée en pharmacie; sert à faire le liniment oléo-calcaire, (brûlures), le sucrate de chaux employé encore contre les diarrhées.

Sulfure, CaS. — Se forme dans le cosmétique épilatoire, « Rusma des Turcs » ($As^2S^3 + 3CaO = As^2O^3 + 3CaS$), dont l'emploi est dangereux par suite de la production d'acide arsénieux.

Foie de soufre calcaire. — Liquide brun rougeâtre, ou masse solide brun foncé; obtenu par ébullition de la fleur de soufre avec un lait de chaux; mélange de polysulfure CaS^2 et d'hyposulfite avec excès de chaux.

Employé dans le traitement de la gale, pour des bains sulfureux, comme dépilatoire (BOETTCHER).

Sulfite de chaux, SO^3Ca, employé comme antifermentatif dans la brasserie et pour le transport des moûts de raisin sucrés.

Sulfate de chaux, SO^4Ca (plâtre). — État naturel : SO^4Ca,

2 aq, gypse, pierre à plâtre, qui perd 2 aq. à 200° et donne le plâtre anhydre, presque toujours mêlé d'un peu de sulfure provenant de la réduction des sulfates par le charbon et les gaz du foyer.

Solubilité, 3 gr. par litre. Les eaux de puits riches en SO^4Ca sont dites *séléniteuses*, durcissent les légumes à la cuisson, précipitent abondamment le savon, et deviennent sulfureuses par un contact prolongé avec des matières organiques.

Le plâtre sert à faire des appareils chirurgicaux inamovibles.

Chlorure de calcium, $CaCl^2$. — Déliquescent, dessèche les gaz autres que AzH^3, qu'il absorbe ; dégage de la chaleur en s'hydratant ; le sel cristallisé $CaCl^2$,6 aq. produit du froid pendant sa solution.

Existe dans certaines eaux minérales.

Chlorure de chaux (chlore blanc). — Mélange de chlorure et *hypochlorite*, avec excès de base ; peut dégager par kilogr. de 70 à 110 litres de chlore. Désinfectant par excellence. Souvent arsenical.

Fluorure, $CaFl^2$, presque insoluble, existe cependant dans beaucoup d'eaux, et entre dans la composition du tissu osseux et surtout de l'émail des dents. Dans les ossements fossiles, sa proportion augmente avec l'antiquité de l'os (CARNOT).

Carbonate de chaux, CO^3Ca. — Existe dans les trois règnes :

1° Règne minéral : spath d'Islande (rhomboèdres), arragonite (prismes), marbre, marnes, calcaires ;

2° Règne animal : os des vertébrés (6 à 10 p. 100), coquilles d'œufs, d'huîtres, carapaces d'infusoires, polypes, corail, coralline, éponges. — Insoluble dans l'eau, se dissout dans les eaux chargées de CO^2 ; ces eaux naturelles, dites calcaires, se troublent par l'ébullition et la

simple exposition à l'air (eaux incrustantes, pétrifiantes de Sainte-Allyre; formation des stalactites et stalagmites).

Emploi médical : anti-acide sous la forme de « yeux d'écrevisses », corail en poudre, CO^3Ca précipité ($CaCl^2 + CO^3Na^2$, potion crayeuse). — Le marbre blanc et le calcaire crayeux blanc exempt de matières bitumineuses ou odorantes doivent seuls être employés pour la préparation industrielle de CO^2 dans les fabriques d'eau de Seltz artificielles.

Phosphate de chaux, $(PHO^4)^2Ca^3$. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans tous les acides, même dans l'eau chargée de CO^2 : [$(PhO^4)^2Ca^3 + 4CO^3H^2 = (PhO^4)^2CaH^4 + 2CO^3Ca + CO^3H^2$]. Paraît être dissous encore par l'eau salée et l'albumine, surtout en présence de CO^2. Ce sel existe principalement dans les os (60 p. 100); celui que l'on trouve dans les semences des graminées provient du sol, auquel il faut rendre des phosphates par les engrais (coprolithes, phosphates fossiles transformés en superphosphate ou phosphate acide). Le phosphate acide existe dans les urines.

Emploi médical : aliment et reconstituant. Le sel du commerce renferme fréquemment As^2O^3 et du sulfate (impuretés de préparation). On emploie plus souvent le **phosphate bicalcique** PhO^4CaH, cristallisé en petites paillettes nacrées insolubles dans l'eau, soit en nature, soit en solution dans l'eau de Seltz artificielle, soit enfin sous forme de sirops lactique ou chlorhydrique, dans toutes les affections qui atteignent la nutrition générale (rachitisme, tuberculose, etc.). On a recommandé aussi le **phosphate acide** ou monocalcique. La *décoction blanche de Sydenham* s'obtient en faisant bouillir de la mie de pain avec des os dont le phosphate est dissous en partie grâce à l'acide lactique du pain;

très employée contre les diarrhées chroniques. On s'est servi autrefois du *græcum album* (excréments de chiens blanchis à la pluie, sur le pré).

Hypophosphite de calcium, $(PhO^2H^2)^2Ca$. — Cristaux blancs, brillants, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide, à saveur amère, employés dans la tuberculose (sirop de Churchill); passe inaltéré dans les urines.

Réactions caractéristiques des sels de chaux.—Solution non précipitée par le sulfate de chaux, mais par l'oxalate d'ammonium ; le précipité est insoluble dans le chlorure d'ammonium, soluble dans tous les acides, sauf l'acide acétique.

Action physiologique. — Les sels de chaux, à part l'élément reconstituant Ca qu'ils contiennent, doivent leurs propriétés physiologiques particulières à l'élément acide qu'ils renferment.

MAGNÉSIUM, $Mg^{II} = 24$.

Le plus léger de tous les métaux usuels, D = 1,74, d'un blanc d'argent terni à l'air ; brûle avec éclat et grand pouvoir photogénique en se transformant en magnésie.

Oxyde, magnésie calcinée, MgO.—Poudre blanche très légère, happant à la langue, s'humectant dans l'eau en donnant MgO^2H^2, soluble seulement dans 5 000 parties d'eau froide et 3 000 parties d'eau bouillante, bleuit le tournesol. Base énergique, soluble dans tous les acides sans effervescence, mais non caustique, déplace les oxydes métalliques. — Employée comme antiacide pour neutraliser les liquides des premières voies digestives, comme purgatif doux à la dose de 8 à 16 grammes (transformée en sel soluble par le suc gastrique), comme adjuvant des préparations qui ne se

dissolvent que dans les alcalis (résines, etc.). L'abus de la magnésie peut provoquer la formation de calculs de phosphate de magnésie dans l'intestin et amener l'étranglement interne. — La magnésie gélatineuse ($SO^4Mg + 2KHO$; le précipité est lavé à grande eau) sert comme contrepoison des sels métalliques et des acides.

Chlorure de magnésium, $Mg Cl^2$, 6 aq. — Cristaux très déliquescents, à saveur amère; existe dans l'eau de mer et dans le sel de cuisine qu'il rend déliquescent.

Sulfate, SO^4Mg,7 aq. — Sel d'Epsom, de Sedlitz. Existe dans l'eau de mer et beaucoup d'eaux minérales qui lui doivent leur action laxative (Epsom, Sedlitz, Pulna, Huniady, Rubinat, Niederbronn, Montmirail, etc.). Petits cristaux aiguillés non efflorescents, à saveur amère très désagréable. Très employé comme purgatif.

Sulfite, SO^3Mg, sel blanc, peu soluble. Désinfectant.

Hydro-Carbonate, $(CO^2)^3, (MgO)^4$, 4 aq) (magnésie blanche). — Masses blanches très volumineuses et légères, se dissolvant dans tous les acides, même dans l'eau chargée de CO^2.

Existe à l'état de bicarbonate dans les eaux magnésiennes.

Phosphate, PhO^4MgH,7 aq. — Corps blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans tous les acides.

Se trouve dans les cendres de presque tous les végétaux, des tissus, des urines et liquides kystiques, du pus, etc.; forme quelquefois des calculs urinaires.

Phosphate ammoniaco-magnésien, PhO^4MgAzH^4, 6 aq. — Cristaux microscopiques en couvercle de cercueil, presque insolubles dans l'eau; se trouve dans les dépôts des urines putréfiées et alcalines. Forme quelquefois des calculs urinaires blancs, assez légers; les sables intestinaux émis dans certains cas de fièvre

typhoïde, de dysenterie; les dépôts qui entourent les corps étrangers introduits dans l'économie (balles, esquilles, corps étrangers de la vessie). Les *hippolithes*, concrétions volumineuses que l'on trouve souvent dans l'intestin des chevaux nourris aux drêches, sont constitués principalement par ce composé.

Réactions caractéristiques des sels de Mg : 1° seuls de la section, précipitent par l'hypoiodite de K; — 2° ne précipitent pas par le mélange d'oxalate et de chlorure ammonique, mais par le phosphate de soude ammoniacal.

Les sels de magnésium ne sont pas toxiques.

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION.

(ALCALINS)

POTASSIUM, $K^{I} = 39,14$.

Métal blanc, brillant, mou comme de la cire; s'oxyde à l'air et décompose l'eau à froid; conservé sous l'huile de naphte.

Potasse, KHO,naq. — Plaques blanches, déliquescentes, solubles dans l'eau et l'alcool, attirent CO^2 et donnent CO^3K^2 déliquescent.

Base caustique extrêmement puissante, coagule l'albumine concentrée, dissout l'albumine coagulée (caustique fluidifiant). La *pierre à cautère* (KHO) s'obtient en fondant le corps précédent et coulant dans des lingotières; la *poudre de Vienne* est un mélange *aa* de chaux et de potasse. — Employée comme caustique devant produire des pertes de substance (pierre à cautère, ouverture des abcès); la poudre de Vienne est utilisée dans le même but, délayée dans l'alcool.

Chlorure de potassium, KCl. — Cristaux cubiques, incolores; autrefois sel fébrifuge de Sylvius.

Bromure de potassium, KBr. — Cubes blancs, solubles dans l'eau et l'alcool, à saveur salée particulière; renferme les impuretés du suivant, et souvent de l'iodure (la solution additionnée de quelques gouttes d'eau chlorée ne doit pas colorer en rose le sulfure de carbone). — Employé à doses assez fortes dans le traitement des affections nerveuses et du diabète sucré, agit comme hypnotique et déprime le sens génital. Son abus amène le bromisme. Il est éliminé en nature par les urines.

Iodure de potassium, IK. — Cristaux cubiques, solubles dans l'eau (140 p. 100) et l'alcool (2,5 p. 100), transparents ou opaques; odeur iodée, saveur piquante salée et iodée; neutres au tournesol, inaltérables à l'air. D'autant plus pur que les cristaux sont plus petits; les gros cubes du commerce renferment KOH et CO^3K^2 (bleuissent le tournesol; le liquide n'est pas coloré en jaune par une goutte d'iode), IO^3K (la solution se colore en bleu par addition d'un peu de $C^2H^4O^2$ et d'empois d'amidon), KCl (cristaux + CrO^4K^2 solide + SO^4H^2 laissent sublimer de l'acide chlorochromique jaune brun virant au vert par SO^2 et AzH^3), SO^4K^2 (louche ou trouble par le chlorure de baryum acidulé).

Emploi médical : Très fréquent dans le traitement de la syphilis, des intoxications chroniques par les métaux (mercure, plomb); à dose forte, provoque des symptômes d'intoxication (iodisme); est éliminé par toutes les sécrétions (urine, sueur, salive, bronches, etc.). Le sel doit être absolument exempt d'iodate, qui mettrait de l'iode en liberté au contact du suc gastrique.

Chlorure de potasse. — Eau de Javel, mélange de chlorure, *hypochlorite* et excès de base, employé par les ménagères pour blanchir le linge; peut être arsenical.

Chlorate de potassium, ClO^3K. — Cristaux lamel-

laires hexagonaux, incolores, peu solubles dans l'eau froide (6 p. 100) ; saveur fraîche, puis fadasse ; sert à la préparation de l'oxygène, du chlore, des allumettes au phosphore amorphe, des poudres explosives ; doit être manié avec grande prudence (mélange de glycérine et ClO^3K trituré, fait explosion ; mélange de sucre et ClO^3K, s'enflamme au contact de SO^4H^2). Peut être arsenical.

Emploi médical : Affections de la bouche, muguet, scorbut, stomatite mercurielle, gingivites, angines diverses : gargarismes, tablettes de Berthollet. Le sel traverse l'économie et passe dans les urines qui décolorent instantanément le mélange d'indigo et d'acide sulfureux. A haute dose, peut provoquer des accidents (p. 18).

Sulfures de potassium ; on emploie de préférence ceux de sodium.

Sulfate de potassium, SO^4K^2 (sel de Duobus). — Cristaux blancs, solubles dans 10 d'eau froide, à saveur amère et désagréable ; souvent arsenical.

Employé comme purgatif à la dose de 4 à 8 gr., pour faire passer le lait des nourrices.

Azotate de potassium, AzO^3K (nitre, salpêtre). — Cristaux prismatiques cannelés, solubles dans l'eau (30 p. 100 à 10°, 335 p. 100 à 100°) ; saveur salée, amère, piquante et même âcre. Fluidifie les matières albuminoïdes, surtout en présence d'un peu de potasse. Très usité comme oxydant à chaud : mélanges déflagrants, pâte d'allumettes, poudre, etc. Sert pour la conservation des viandes salées (les garde rouges).

Emploi médical : Tablettes de nitre fondu contre la soif ; diurétique à dose variable de 2 à 10 gr. ; contre-stimulant, antirhumatismal (de 1 à 4 gr.). Peut provoquer

des accidents d'intoxication avec symptômes gastro-intestinaux très violents, œdème généralisé, bouffissure de la face, anurie, selles albumineuses et sanguinolentes, quelquefois convulsions ou paralysies musculaires, cyanose, syncopes et arrêt du cœur ; le sang est plus fluide et très rutilant. En pareil cas, favoriser l'élimination par les urines (boissons abondantes) et la peau (bains prolongés).

Beaucoup de plantes diurétiques ne paraissent devoir cette action qu'à la petite quantité de nitre qu'elles renferment (chiendent, bourrache, etc.).

Carbonate de potassium, $CO^3K^2,2$ aq. — Sel blanc, déliquescent; saveur alcaline, caustique; insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau (119 p. 100). — Retiré des cendres du bois (potasse d'Amérique, de Russie, des Vosges), des cendres du suint; très employé dans l'industrie.

Quelquefois utilisé en pédiluves sous forme de cendres. Les sels de K à acides organiques végétaux sont transformés pour la majeure partie, dans l'organisme, en carbonate (Wöhler); cette propriété, utilisée pour alcaliniser le sang, explique l'action des fruits (cure de raisins, de fraises).

Silicate de potassium. — Employé en solution sirupeuse; réaction toujours alcaline, quelquefois due à un excès de base. — Usages multiples : rend incombustibles les étoffes et décors de théâtres ; forme avec la chaux des murs un enduit de silicate de chaux imperméable à l'humidité, mais aussi à l'air, etc.

Emploi médical : à l'extérieur, pour appareils chirurgicaux inamovibles ; on insolubilise la surface de l'appareil par un badigeonnage à l'alcool ; — à l'intérieur, médicament dialytique contre la goutte et le rhumatisme, mais ne doit peut-être son action qu'à l'alcali qu'il contient.

Chromate et **bichromate de potassium**, p. 113.

Permanganate de potassium, p. 114.

Réactions caractéristiques des sels de potassium : 1° Sont incolores quand l'acide qu'ils renferment est lui-même incolore, et presque tous déliquescents; — 2° coloration bleu violet de la flamme du bec Bunsen regardée à travers un verre bleu; — 3° solution ne donne rien par CO^3Na^2; — 4° solution concentrée précipite par excès d'acide tartrique.

Action physiologique. — A faible dose, les sels potassiques sont des stimulants; à dose forte, ils deviennent toxiques; et, comme ils se trouvent en abondance dans le plasma musculaire (KCl), ces faits expliquent l'action stimulante si utile du bouillon de viande, surtout dans les convalescences, et la toxicité de l'extrait de viande à dose un peu forte (Kemmerich, Grandeau, etc.). Il existe d'ailleurs, dans l'organisme, un état d'équilibre entre les sels potassiques et sodiques, et quand cet équilibre tend à être rompu par le régime alimentaire, des affections pathologiques surviennent bientôt: ainsi l'alimentation avec les viandes salées, si fréquente sur les navires qui vont dans les régions arctiques, détermine souvent l'apparition du scorbut que l'on combat par les légumes frais et surtout par les pommes de terre riches en sels potassiques, ou même tout simplement aujourd'hui par une distribution journalière, aux équipages, ou de jus de citron ou de citrate ou tartrate de potassium solides.

Dybowsky et Demoussy ont observé que les peuplades voisines de l'Oubangui (Congo) salent leurs aliments avec une matière saline provenant des cendres de certains végétaux et ne contenant exclusivement que des sels potassiques (chlorure, sulfate, traces de carbonate). L'accoutumance permettrait donc l'ingestion de quantités assez notables de chlorure et sulfate

de potassium ; peut-être même n'est-elle pas nécessaire, les Sénégalais remplaçant le sel, quand il vient à manquer, par le condiment salin indigène.

SODIUM, $Na^{I} = 23$.

Aspect et propriétés du potassium ; mêmes usages ; préparé en grand dans l'industrie.

Soude, NaHO, propriétés et emplois identiques à ceux de la potasse ; au contact de l'air, attire CO^2 et donne CO^3Na^2 efflorescent.

Chlorure de sodium, NaCl (sel marin, sel gemme). — Cristaux cubiques réunis en trémies, solubles dans l'eau (35,7 p. 100 à froid, 39,6 à 100°), assez solubles dans l'alcool ; rarement pur, il contient des sulfates, des traces de bromures, du chlorure de magnésium qui le rend déliquescent. — Très employé dans l'industrie à la fabrication de la soude (Solvay), au vernissage des poteries, etc., il fait partie de nos aliments minéraux et sert à la conservation des substances alimentaires (viandes, poissons, légumes, etc.) ; il détermine un flux exosmotique qui élimine les éléments aqueux (saumure) et les remplace par un liquide salé impropre au développement des organismes inférieurs. La saumure qui s'écoule renferme tous les sels potassiques de la viande fraîche, et toujours une notable proportion de matières albuminoïdes : aussi a-t-on prétendu que les viandes salées seraient, à poids égal, moins nutritives que les viandes fraîches (?). L'usage exclusif des viandes salées peut amener le scorbut que l'on combat en fournissant à l'économie les sels potassiques qu'elle ne trouve plus dans la viande (p. 135).

Bromure de sodium, NaBr. — Employé souvent aujourd'hui, soit seul au lieu de KBr, soit en association

des trois bromures de K, Na, AzH^4. **L'iodure**, INa, se trouve dans l'eau de mer et se décompose très facilement à l'air humide ($INa + CO^3H^2 = I + CO^3NaH$), ce qui expliquerait la présence de l'iode dans l'atmosphère maritime.

Chlorate de sodium, ClO^3Na. — Gros cristaux incolores, peu solubles; propriétés et usages du sel correspondant de K, mais n'a pas les inconvénients de ce dernier métal.

Sulfure de sodium, Na^2S,9 aq. (sel de Barèges, monosulfure). — Cristaux jaunâtres, déliquescents; saveur alcaline et sulfureuse, odeur sulfureuse; très altérable et toxique. — Employé en bains de Barèges artificiels; existe d'ailleurs dans les eaux thermales des Pyrénées.

Polysulfure, Foie de soufre sodique. — Mélange en proportion variable d'hyposulfite et de polysulfures (Na^2S^3 et Na^2S^5) avec un peu de sulfate, obtenu en fondant ensemble du soufre et du carbonate de soude; masses brunes (couleur hépatique) à solution jaune brun, à odeur sulfureuse, saveur caustique et réaction alcaline, très altérable à l'air. Très employé en bains de Barèges artificiels (dose 50 à 100 gr. pour un grand bain).

Sulfite de sodium, Na^2SO^3,7 aq. — Sel blanc cristallin, soluble dans l'eau froide; saveur fraîche, puis sulfureuse; absorbe facilement O et se sulfatise; le sel anhydre est inaltérable à l'air.

Antifermentatif en brasserie; lotions antiseptiques dans le traitement des amputations, l'extirpation de l'ovaire.

Hyposulfite de sodium, $S^2O^3Na^2$,5 aq. — Gros cristaux blancs, très solubles, inaltérables, utilisés en photographie pour dissoudre les sels haloïdes d'argent.

Préconisé à l'intérieur dans les fièvres putrides et intermittentes, le rhumatisme, les dartres, et en lotions contre les éphélides, les taches d'herpès, les ulcères de la peau.

Sulfate de sodium, $SO^4Na^2,10aq$ (sel de Glauber, de Lorraine). — Petits cristaux efflorescents, à saveur fraîche et amère, solubles dans l'eau (36 p. 100 à froid, 305 à 33°, et 24 p. 100 à 100°); se trouve dans l'eau de mer et certaines sources minérales (Pulna, Carlsbad, etc.); — très employé comme purgatif pour l'homme et les animaux.

Borate de sodium ordinaire, $2BoO^3,Na^2O,10aq$ (borax). — Gros cristaux prismatiques, très durs, peu solubles dans l'eau froide (1 p. 12), à saveur alcaline; fond à chaud et se combine au rouge avec les sels et oxydes métalliques en donnant des verres diversement colorés; — sert aux repasseuses; — antiseptique inoffensif pour l'homme: appliqué à la conservation des viandes, qu'on saupoudre de 1 à 2 grammes de poudre par kilogramme (*sel de conserve*).

Usage médical : A l'extérieur, insufflations, gargarismes alcalins et pastilles au borax dans les affections buccales, stomatites, muguet, dans l'angine; injections intravésicales dans les catarrhes de la vessie; à l'intérieur, contre les maladies de l'estomac, comme lithontriptique dans la gravelle urique; à la dose de 5 à 6 grammes agit comme antiseptique et constipant. Passe en nature dans les urines.

Phosphate de sodium, $PhO^4Na^2H,24aq$. — Sel blanc, efflorescent, soluble dans 4 parties d'eau; saveur salée.

Agit comme purgatif léger; augmente la solubilité de l'acide urique ($PhO^4Na^2H + C^5H^2Az^4O^3H^2 = PhO^4NaH^2 + C^5H^2Az^4O^3NaH$); se trouve d'ailleurs dans le sang, où il joue un rôle dans l'absorption de l'acide carbonique

provenant des tissus ($PhO^4Na^2H + CO^2 + H^2O = PhO^4NaH^2 + CO^3NaH$). Peut contenir comme impuretés des sulfates, chlorures et de l'arséniate.

Hypophosphite de sodium, PhO^2H^2Na. — Sel blanc, cristallin, à saveur amère, soluble dans l'eau.

Employé dans le traitement de la phtisie, du rachitisme ; passe en entier dans les urines.

Carbonate de sodium, CO^3Na^2, 10aq (cristaux de soude du commerce). — Sel cristallisé, efflorescent, perd 5aq à l'air; soluble dans l'eau (15 p. 100 à froid), saveur alcaline, âcre. Retiré autrefois des cendres de fucus, de varechs; sel industriel par excellence.

Emploi médical : Bains (250 à 500 gr. pour 300 litres d'eau), lotions alcalines.

Bicarbonate de soude, CO^3NaH (sel de Vichy). — Poudre blanche, à saveur salée, alcaline, mais non caustique; se conserve à l'air sec; dans l'air humide, perd CO^2 et se transforme partiellement en sel neutre qui précipite le sulfate de magnésium en blanc et le chlorure mercurique en brun. — *Usage médical* fréquent : base de la médication alcaline; préparation d'eau de Seltz (potions effervescentes, potion de Rivière) ; antiacide (pastilles de Vichy) ; eau alcaline artificielle de Vichy ; pastilles comprimées de CO^3NaH, qu'on met dans le vin ou l'eau.

Réactions caractéristiques des sels sodiques : 1° Sont incolores quand l'acide est incolore, et presque tous efflorescents ; — 2° coloration jaune de la flamme d'un bec Bunsen ; — 3° solution ne donne rien par CO^3Na^2 ; — 4° solution précipitée par le métaantimoniate de potassium.

Action physiologique. — La présence des sels de sodium, et particulièrement du chlorure, est absolument nécessaire à l'organisme animal : aussi ingérons-nous une dose quotidienne de 15 à 20 grammes environ de

sel marin qui est un principe essentiel de l'alimentation, et agit comme condiment et comme conservateur des propriétés physiologiques des globules sanguins. L'économie animale en contient environ 2gr,67 par kilogramme du poids du corps. Il stimule la sécrétion des sucs digestifs, augmente la plasticité du sang, favorise l'engraissement, la sécrétion lactée; d'ailleurs, administré aux bêtes, il rend leur poil luisant et augmente leur salacité. On admet encore qu'il agit comme fondant dans certains engorgements chroniques (bains de mer et eaux salines dans le traitement de la scrofule). Lorsqu'on le supprime de l'alimentation, les urines deviennent albumineuses ; l'abus de l'alimentation salée peut amener le scorbut.

Le bicarbonate de soude peut être employé à des doses assez considérables (8 à 15 gr. par jour) sans inconvénient ; cependant son usage trop prolongé amène de la dyspepsie chronique.

LITHIUM, $Li^{1} = 7$.

Se trouve disséminé à l'état salin dans beaucoup de roches granitiques.

Dans les cendres des végétaux (tabac), et dans quelques eaux minérales (chlorure de Li) : Bourbonne-les-Bains, Plombières, Contrexéville, Martigny, Vichy la Bourboule, Royat, etc.

Chlorure, Bromure. — Sels déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool; ce dernier brûle avec une flamme pourpre.

Carbonate. — Poudre blanche peu sapide, soluble dans l'eau (1,2 p. 100), légèrement alcaline, employée dans le traitement de la diathèse urique (goutte, gravelle, rhumatisme) à la dose de 0gr,3 à 0gr,6 par jour,

l'urate acide de lithium se dissolvant dans 350 parties d'eau environ.

Les **phosphate** et **fluorure**, presque insolubles dans l'eau, sont utilisés pour la précipitation analytique du lithium.

AMMONIUM, $(AzH^4)^I = 18$.

L'ammonium est un métal théorique, dont on a cependant obtenu l'amalgame, et qui forme toute une série de combinaisons salines analogues à celles du potassium et du sodium.

Hydrate d'ammonium, $(AzH^4)OH$. — Existe en solution aqueuse dans l'ammoniaque ou alcali volatil (p. 44). Base puissante ; odeur, saveur et action caustiques.

Chlorure d'ammonium, $(AzH^4)Cl$ (sel ammoniac). — Cristaux prismatiques blancs, très solubles dans l'eau, de saveur salée et piquante, volatils sans décomposition.

Emploi médical. — A l'extérieur, en poudre ou solution concentrée comme résolutif et sédatif (ulcères gangréneux, adénites, engorgements laiteux, etc.) ; en pulvérisation contre les affections du pharynx ; — à l'intérieur, stimulant énergique, à la dose de 4 à 5 gr., dans diverses affections catarrhales (bronchites, etc.) ; rend le sang plus fluide et peut détruire le globule sanguin ; est éliminé par la sueur et les urines.

Usage industriel. — Dissout au rouge les oxydes métalliques et décape les métaux dans la soudure.

Bromure d'ammonium, $(AzH^4)Br$. — Prismes incolores, solubles, à saveur salée ; employé en médecine avec KBr et NaBr.

Carbonate d'ammonium, $(CO^2)^3(AzH^4)^4H^2,2aq$ (sel volatil d'Angleterre). — Gros cristaux blancs, sublimables, dégageant AzH^3 à l'air et laissant un bicarbonate ; soluble dans l'eau, réaction très alcaline.

Stimulant diaphorétique très énergique, en potion gommeuse ; a été employé contre le croup, la scarlatine, les convulsions de la dentition, la glucosurie.

Sous le nom d'**esprit volatil de corne de cerf**, on a prescrit autrefois la partie soluble du produit de la distillation sèche de la corne de cerf et des os; cette préparation, qui renferme du bicarbonate d'ammoniaque, devait sa grande activité à des impuretés : huiles empyreumatiques, bases pyridiques, phénols, etc.; le produit total, saturé par l'huile de succin (acide succinique empyreumatique, obtenu par distillation du succin), donnait le **succinate d'ammoniaque** empyreumatique employé comme antispasmodique.

Le *sel volatil d'Angleterre*, mélange de sel ammoniac et bicarbonate de potassium, qui dégage constamment et lentement de l'ammoniaque, sert en inhalations dans les cas de syncope, faiblesses, etc.

Phosphate d'ammonium, $PhO^4(AzH^4)^2H$. — Cristaux blancs, prismatiques; saveur fraîche et piquante; réaction alcaline; soluble dans 4 parties d'eau.

Vanté à l'intérieur, à la dose de 5 à 10 gr., contre la goutte, le rhumatisme et les gravelles urique et phosphatique.

Réactions caractéristiques des sels ammoniacaux : 1° Calcinés dans un tube avec CaO, dégagent tous AzH^3, à odeur irritante, bleuissant le tournesol; — 2° la solution précipite en rouge brun le réactif de Nessler (solution potassique de $HgI^2,2IK$).

Action physiologique. — Les sels ammoniacaux ont une tendance manifeste à fluidifier le sang et altérer le globule sanguin ; à doses un peu fortes, ils ont provoqué des accidents graves, traduits par des attaques éclamptiques, et qui ont pu être suivis de mort; cette terminaison est à peu près certaine quand le composé ammoniacal est injecté dans le sang. L'ammoniaque et le carbonate ont une action locale caustique.

IV. APPLICATIONS : ÉTUDE DES EAUX ET DE L'AIR

1° EAUX POTABLES

L'eau est un des aliments minéraux indispensables à l'homme et aux animaux. Sur les 1 500 cc. d'urine que nous excrétons en moyenne, dans les 24 heures, la majeure partie provient des boissons usuelles, toutes aqueuses et parmi lesquelles prédomine l'eau. Cette nécessité de l'eau explique souvent le choix de l'emplacement des villes et, en général, des agglomérations humaines, au voisinage des cours d'eau et des sources.

L'eau à elle seule suffit comme boisson, témoin les animaux ; la quantité que nous en ingérons, très variable d'un individu à l'autre, ne représente pas seulement celle qui est excrétée par le rein : par les chaleurs de l'été, le travailleur, et surtout celui des champs, boit beaucoup d'eau pour parer aux pertes considérables qui se produisent par la perspiration cutanée ; l'évaporation continue de la sueur à la surface de la peau y maintient une température non exagérée, qui explique la résistance du paysan aux chaleurs torrides d'un soleil d'été.

L'eau potable a diverses origines : elle est puisée dans les fleuves, rivières, lacs et étangs, prise aux sources naturelles, extraite de puits, recueillie à l'état d'eau de pluie dans des citernes, enfin obtenue quelquefois par la distillation d'eau non potable (transatlantiques, bâtiments de guerre).

Quelle que soit son origine, l'eau, pour être potable, doit présenter un ensemble bien déterminé de caractères physiques et de propriétés chimiques.

Caractères physiques. — 1° *Température.* — L'eau

doit avoir une température de 10 à 12°, 14° au plus, de façon à être fraîche en été et tempérée en hiver. C'est le cas des eaux de puits un peu profonds (plus de 6 mètres), et des eaux de sources dont les réservoirs et la canalisation sont suffisamment éloignés du sol toujours chaud en été (au moins 1m,50); les eaux de fleuves et rivières, de lacs ou d'étangs, sont en général glaciales en hiver, chaudes ou tièdes en été.

2° *Limpidité.* — Examinée sous une épaisseur de 10 à 20 centimètres, l'eau doit être absolument limpide et, abandonnée au repos, ne doit rien laisser déposer. Une eau louche et qui donne naissance à un dépôt renferme en suspension ou des matières terreuses (eau de sources après la pluie), ou des éléments organiques toujours suspects. En pareil cas, s'il y a impossibilité de trouver d'autre eau, il est nécessaire de la purifier ou de la filtrer.

3° *Absence de couleur.* — Sous l'épaisseur indiquée ci-dessus, l'eau est incolore et, sous une épaisseur de plusieurs mètres seulement, prend une teinte bleu verdâtre. Certaines eaux de torrents provenant de glaciers, sous une faible épaisseur, gardent une teinte bleue manifeste que l'on a attribuée à des organismes microscopiques et auxquels on a voulu rattacher le goître si fréquent en certaines vallées (Vallouise, affluent de la Durance, à l'est du Pelvoux).

4° *Saveur agréable.* — L'eau de bonne qualité possède une saveur indéfinissable, mais très nette, qui la rend agréable à la dégustation. Cette saveur dépend moins de la minéralisation de l'eau que de son *aération;* et l'eau distillée, eau pure par excellence, donne une sensation de fadeur non agréable qui disparaît par la simple aération de l'eau. D'ailleurs, l'eau privée de gaz, quelle qu'en soit l'origine, est peu agréable, lourde

et indigeste, alors que, par l'aération, elle redevient légère et digestible. L'eau potable doit contenir, par litre, de 20 à 55 cc. de gaz composés, pour moitié d'acide carbonique, pour 1/6 environ d'oxygène et de 2/6 d'azote.

Voici d'ailleurs quelques chiffres relatifs à l'eau de pluie et à l'eau de Seine :

1 litre d'eau	donne, de gaz, en cent. cubes,	contenant p. 100.		
de pluie (Ritter)	22,0	O=33,76	Az=64,107	CO^2= 1,77
de pluie (Péligot)	23,0	31,50	66,19	2,40
de Seine	54,1, formés de	10cc,10	21cc,40	22cc,60

Les eaux qui, par le repos, perdent rapidement l'oxygène dissous, et deviennent peu sapides et indigestes, renferment généralement des matières organiques suspectes qui attirent sur elles et fixent cet oxygène.

5° *Absence d'odeur et imputrescibilité.* — L'eau doit être inodore non seulement au moment où on la recueille, mais encore au bout de huit ou dix jours de conservation dans un vase clos ; l'odeur s'exalte quand on porte l'eau à 40 ou 50°, dans un vase en verre ou en porcelaine. Très souvent les eaux de rivière, de fleuve, d'étang, prennent, au bout d'un certain nombre de jours, une odeur putride ou vaseuse, indice de la présence de *matières organiques*. Celles-ci sont, ou bien *en solution* ou bien *en suspension ;* les matières organiques solubles et inertes n'offrent le plus souvent aucun inconvénient par elles-mêmes et n'affectent que la saveur et l'aération de l'eau, mais peuvent être l'indice d'une contamination : telle par exemple l'urée. Les matières organiques insolubles, *en suspension* dans l'eau, peuvent être constituées par de l'humus qui ne les altère pas sensiblement (eaux d'Arcachon, eaux de sources après de fortes pluies), ou par des organismes micro-

scopiques dont certaines variétés sont inoffensives et se trouvent dans la plupart des eaux potables, tandis que d'autres, par leur nature, indiquent une origine anormale (*bacillus coli communis, bacille typhique*), et doivent faire écarter absolument de l'alimentation l'eau qui les renferme. Quand ces organismes sont abondants, ils troublent l'eau peu à peu, et se résolvent ensuite en un dépôt qui gagne le fond du vase.

Quelquefois une eau riche en microbes et bactéries, très mauvaise au moment où on la recueille, devient potable par l'aération prolongée dans l'obscurité: c'est le cas observé à bord des navires qui conservent leur eau douce dans des bacs métalliques ou des tonneaux, au fond desquels se déposent les organismes morts.

6° Outre les caractères qui précèdent, une bonne eau potable *doit être propre aux usages domestiques;* en effet, en dehors de son emploi comme boisson, l'eau sert à la cuisson des aliments et au nettoyage du linge ou savonnage, et, pour être apte à ces deux usages, elle doit être exempte de certains principes salins ou du moins n'en contenir que des quantités minimes.

Certains aliments végétaux, particulièrement les légumes secs, pois, haricots, lentilles, etc., qui font la base de l'alimentation de la population ouvrière pendant la saison d'hiver, contiennent une albumine spéciale possédant la propriété de s'unir aux sels calcaires pour donner une combinaison insoluble. Suivant la qualité de l'eau, ces légumes cuiront vite et se réduiront facilement en pulpe, ou resteront durs malgré une cuisson prolongée. Refusent de cuire les légumes, les *eaux très calcaires* et surtout les *eaux séléniteuses* riches en sulfates terreux. Ainsi, pour amener des haricots secs au même degré de cuisson, il a fallu :

1 h. 35 minutes avec de l'eau distillée;
2 h. 50 — avec une eau bicarbonatée calcique sans excès;
3 h. 20 — avec une eau marquant 59° hydrotimétriques.

La cuisson n'était pas achevée après 4 heures dans une eau marquant 83°.

Ces mêmes eaux très calcaires ou séléniteuses précipitent abondamment le savon en le transformant en savon calcaire ou magnésien insoluble, inerte, et par suite sans utilité pour le savonnage.

On peut éviter ce double inconvénient en ajoutant à l'eau une quantité convenable de carbonate de soude (nouet de cendres des ménagères) qui, par double décomposition, précipite toute la chaux et lui substitue des sels sodiques sans influence sensible.

Caractères chimiques. — Une eau potable doit renfermer une petite quantité de certains sels et n'en pas contenir d'autres. A ce point de vue, la composition d'une eau potable est très variable et dépend de la nature du terrain dont elle provient, comme le montre le tableau suivant :

		COMPOSITION D'EAUX DE SOURCE PROVENANT D'UN TERRAIN			
		Granitique.	de Grès.	Calcaire	Gypseux
Résidu,	par litre.	0,0244	0,125-0,225	0,4188	2,365
Azotates,	—	0	traces.	0,0023	»
Chlore,	—	0,0033	0,0042	traces	0,0161
Acide sulfurique,	—	0,0039	0,0088	0,0310	1,1080
Chaux,	—	0,0097	0,0730	0,1400	0,7660
Magnésie,	—	0,0025	0,0480	0,0650	0,1230
Permanganate réduit,	—	0,003-0,004	0,0027	0,0010	»
Degré hydrotimétrique total,	—	2°	21°,5	35°,4	143°

L'*analyse hydrotimétrique* d'une eau détermine la quantité de savon nécessaire pour faire mousser l'eau naturelle (degré hydrotimétrique total), ou bouillie et dépouillée des carbonates (degré hydrotimétrique permanent) : 1 degré hydrotimétrique correspond approximativement à 1 centigr. de sel calcaire ou magnésien par litre d'eau.

L'analyse des *eaux* reconnues comme étant *de bonne qualité* permet de dire qu'une **eau potable** doit avoir une composition comprise dans les limites suivantes, rapportées à 1 litre de liquide :

	gr. gr.
Carbonate de chaux (dissous par CO^2)	0,050—0,300
Sulfates terreux ou alcalins	0,003—0,030
Chlorures alcalins	0,005—0,015
Silice ou silicates (avec trace d'alumine, fer, etc.)	0,015—0,050
Matières minérales totales	0,015—0,600

La présence de ces divers éléments n'est pas indifférente; car, outre leur intervention dans la saveur de l'eau, ils jouent un rôle sérieux dans l'alimentation et sont assimilés par l'homme et les animaux, ainsi qu'il résulte des expériences de Chossat sur les pigeons, et de Boussingault sur les jeunes porcs.

Une **eau** peut être **non potable** pour diverses raisons que nous allons successivement passer en revue :

1° *Par suite d'un excès dans la proportion des sels normaux.* — Une eau trop riche en bicarbonate de chaux donne lieu à un dépôt de carbonate neutre, soit par l'ébullition, soit par l'abandon à l'air, soit par l'agitation, toutes circonstances qui provoquent le départ de l'acide carbonique en excès; ces *eaux* sont *calcaires*, *incrustantes*, et ne sont bien digérées que quand elles sont sursaturées de gaz carbonique; elles forment dans les tuyaux de conduite des dépôts ou incrustations calcaires qui peuvent les obstruer.

Quand il y a excès de sulfates, et surtout de sulfate

de chaux, les *eaux* sont *dures, séléniteuses, douceâtres;* abandonnées à elles-mêmes, ou mieux au contact du ligneux (baquet, tuyau de pompe en bois, bouteille bouchée au liège), elles donnent plus ou moins vite naissance à un sulfure, par suite d'une réduction des sulfates par la matière organique du ligneux.

Un excès de chlorures donne une *eau saumâtre* ou *salée;* elle prend une *saveur terreuse* si les sels d'alumine dominent.

Les meilleures eaux renferment des traces de sels de *magnésie* et de *nitrates.* Le maximum de sels de *magnésie* que l'on doit tolérer est de $0^{gr},1$ par litre; il n'y a, entre les eaux magnésiennes et le crétinisme et le goître qu'on a attribués à leur usage, qu'un rapport de coïncidence, ces affections paraissant se complaire dans les contrées où le sous-sol est magnésien.

Les *nitrates* représentent le terme ultime de l'oxydation des matières azotées d'origine organique contenues dans le sol; essentiellement assimilables par les végétaux, ils ne doivent se trouver qu'en quantité minime, $0^{gr},020$ au maximum, dans les eaux. Plus abondants, ils deviennent suspects, indiquent une cause prochaine de contamination, et sont alors accompagnés le plus souvent d'*azotites.*

La plupart des eaux potables renferment des traces de *fluor*, de *silice* ou *silicates*, de *fer* à l'état de *bicarbonate ferreux;* ce dernier se trouve surtout dans les eaux de sources, le contact de l'air avec les eaux de fleuves le transformant incessamment en peroxyde insoluble.

2° *Par la présence d'éléments anormaux.* — Il ne s'agit pas des éléments qui rentrent dans la catégorie des corps dits minéralisateurs, mais de composés qui doivent être rattachés à une contamination.

Une source, un puits peuvent être souillés par des infiltrations d'origines diverses, mais dont les effets sont semblables : eau de purin, d'égout, de fosse d'aisance, etc. Ces liquides étrangers introduisent dans l'eau des éléments salins qu'elle ne doit pas contenir, ainsi que des matières organiques et organisées.

a. *Éléments salins.* — Les liquides d'infiltration renferment beaucoup de chlorures alcalins, de l'ammoniaque, des azotites qui constituent le premier échelon dans l'oxydation des sels ammoniacaux, des nitrates en abondance, des phosphates.

On a vu qu'une eau de bonne qualité contient toujours des chlorures et des nitrates, et la dose maximum de ces derniers; pour les *chlorures*, la limite supérieure pour une eau potable varie un peu suivant les auteurs : Stœber et Tourdes admettent, par litre, $0^{gr},02$ en NaCl, Kübel et Tiemann $0^{gr},049$, Ritter $0^{gr},05$, Lajoux $0^{gr},014$.

Prenons le chiffre supérieur, $0^{gr},05$ de chlorure sodique : toute eau qui en contiendra plus sera réputée suspecte, et l'analyse viendra y déceler, le plus souvent, la présence des éléments suivants.

L'*ammoniaque*, les *nitrites*, l'*acide phosphorique*, ont une origine essentiellement organique (fumures). Normalement, ils doivent être absorbés par le sol et servir à l'alimentation des plantes ; c'est ce qui a lieu dans le cas d'une source bien captée, qui ne recueille que les eaux filtrées du sous-sol, dépouillées à peu près complètement des principes énumérés ci-dessus, et ne contenant plus que des traces infinitésimales d'ammoniaque et d'acide phosphorique. On conçoit qu'il doit en être tout autrement si les produits liquides d'origine organique accèdent directement au bouge de captage de la source, au puits, ou si la prise d'eau de rivière destinée à l'alimentation d'une ville s'effectue trop près

du débouché des ruisseaux contaminés en amont, de telle sorte que l'oxydation naturelle, l'action de la lumière, etc., n'aient pu encore restituer à l'eau ses qualités primitives.

b. *Matières organiques.* — Elles sont très nombreuses les matières organiques qui peuvent passer dans l'eau, et la plus caractéristique certainement est l'urée; pour la plupart, elles sont inoffensives par elles-mêmes, comme d'ailleurs les éléments salins anormaux; mais leur signification est grave, à cause des organismes microscopiques qui les accompagnent presque toujours.

L'eau doit être absolument exempte d'*urée*, et la quantité de matières organiques que l'on peut y tolérer, exprimée en *permanganate réduit*, ne doit pas dépasser 3 à 4 milligrammes (Ritter), 6 milligrammes (Lajoux). On doit en outre remarquer que le chiffre donné par le permanganate n'indique pas certaines matières organiques qui peuvent être nuisibles et sur lesquelles il n'a pas d'action; il en résulte que la détermination des matières organiques peut aussi justement se faire par le dosage de l'azote qu'elles contiennent, les matières organiques azotées étant les plus nuisibles.

L'analyse des eaux donne donc trois quantités bien distinctes d'azote, la première provenant de l'ammoniaque, *azote ammoniacal;* la seconde, des acides nitreux et nitrique, *azote nitrique;* enfin celle des matières organiques azotées, *azote albuminoïde*.

c. *Caractères biologiques, éléments organisés.* — Les immenses et rapides progrès de la bactériologie ont contribué pour une large part à définir d'une façon plus précise les conditions réelles que doit remplir une eau pour être potable. Toutes, sauf les eaux stérilisées, contiennent des quantités variables de micro-orga-

nismes, dont les uns, communément répandus, sont inoffensifs, dont les autres, nuisibles ou même très dangereux, proviennent d'une contamination.

On peut isoler par décantation ces organismes en traitant l'eau par le sublimé (0,1 par litre) et portant à 70°, ou par l'acide osmique (1 gr. p. 3 à 4 litres) et l'abandonnant dans un gros tube effilé vers le bas; les microbes les plus ténus se précipitent et s'accumulent à l'extrémité de l'effilure et peuvent être étudiés et même dénombrés. Leur détermination se fait par les procédés habituels de culture sur gélatine.

1° Les organismes **communs et inoffensifs** sont des algues vertes ou brunes, très nombreuses dans les eaux de fleuves, des moisissures plus ou moins développées, des levures (*Saccharomyces ellipsoïdus* et *glutinis*) très répandues; des bactéries rondes donnant par la culture des colonies blanches (*Micrococcus aquatilis*, *candicans*, *ureæ*), rouges (*M. prodigiosus*, *cinnabareus*), ou jaunes (*M. flavus*, *aurantiacus*, *versicolor*, *luteus; Sarcina lutea*, *aurantiaca*); des bactéries en bâtonnets (*Bacillus subtilis*, *termo*, *fluorescens*, *liquefaciens*, *mesentericus vulgaris*).

2° Les organismes **nuisibles** sont très nombreux : des *algues bleues* qui ne vivent généralement que dans des eaux riches en matières organiques et y développent l'odeur de vase; des *moisissures* communes et des *Saprolégniées* spéciales aux eaux contenant des matières putréfiées : la présence des éléments précédents est un indice de l'impureté de l'eau. Il en est de même des bactéries en bâtonnets (*Bacillus violaceus*, *erythrosporus*, *mycoïdes*) spéciales aux eaux riches en matières organiques, des *B. fluorescens*, *putrides* et *ureæ*, qu'on trouve dans les eaux contaminées par l'urine, des *Proteus vulgaris* et *mirabilis* provenant de matières putréfiées, du

Bacillus coli communis qui indique la présence de matières fécales. Des bactéries filamenteuses, l'espèce *Cladothrix dichotoma* abonde dans les eaux stagnantes riches en matières organiques, et les *Beggiatoa* se développent dans les eaux riches en organismes en putréfaction, qui leur préparent un milieu favorable. Ces Beggiatoa ne vivent bien que dans des liquides qui contiennent de l'hydrogène sulfuré qu'elles décomposent en fixant le soufre dans leur protoplasma : aussi abondent-elles dans les eaux sulfureuses naturelles, d'où le nom de *Sulfuraires* qu'on leur a encore donné. Le *Crenothrix Kühniana* se développe abondamment dans les eaux de citernes, de réservoirs, en couches épaisses brunes ou vertes, leur communique une teinte roussâtre, une odeur et une saveur désagréables, et peut les rendre impropres à l'alimentation.

Il est enfin des espèces dont la présence doit faire rejeter de tout usage l'eau qu'elles rendent extrêmement dangereuse : ce sont celles qui constituent les microbes pathogènes des maladies infectieuses, tels que le *microbe de la fièvre typhoïde*, celui du *choléra*, etc.

L'eau peut encore contenir des micro-organismes animaux dont de nombreuses espèces sont nuisibles pour l'homme ; les eaux stagnantes sont riches en *Protozoaires*, parmi lesquels on trouve beaucoup d'amibes dont un, l'*Amæba coli*, est ou la cause ou l'épiphénomène de dysenteries tenaces ; la présence des *Flagellés* concorde avec celle de matières organiques en putréfaction ; parmi les Infusoires, le *Balantidium coli* des selles dysentériques donne des indications analogues à celles de l'amæba coli.

Enfin, certaines maladies parasitaires sont transmises par l'eau de boisson dans laquelle se trouvent les œufs ou larves des Helminthes, tels que les œufs du *Tenia*

solium, du *Tenia echinococcus*, qui se développent facilement en larves chez l'homme; du *Bothriocéphale*, qui passe d'abord par un hôte intermédiaire, d'ordinaire un poisson; ceux des Trématoïdes, *Distoma hepaticum, D. lanceolatum*, *Bilharzia hœmatobia* très fréquent en Afrique; ceux de certains Nématodes, *Ascaris lumbricoïdes*, *Oxyure vermiculaire*, *Trichocéphale de l'homme*, *Ankylostome duodénal*, *Strongle du rein;* les larves de l'*Anguillule duodénale*, de la *Filaire de Médine* commune en Asie, en Afrique et dans quelques régions de l'Amérique, et de la *Filaire du sang* très répandue aux Indes et dans l'Amérique méridionale.

EAUX POTABLES D'APRÈS LEUR ORIGINE

On a vu que l'on emploie, comme eaux potables, les eaux de sources, de puits, de citernes, de rivières et fleuves, d'étangs ou marais, enfin l'eau distillée; voyons les qualités et défauts de chacune d'elles.

1° *Eaux de sources.* — L'eau de source provient d'une nappe souterraine formée par l'accumulation des eaux pluviales qui ont traversé le sol perméable et sont arrivées sur une couche imperméable. Théoriquement, cette eau, bien filtrée par un terrain à structure compacte, doit être pure et exempte de tous les produits de contamination, minéraux, organiques et organisés, que nous avons passés en revue; la nature du sous-sol influe seule sur les éléments minéraux qu'elle renferme en dissolution (voir p. 148); elle possède une composition et une température constante. C'est là l'eau type, l'eau de boisson par excellence; mais elle peut être souillée par diverses causes : imperfection du filtre naturel dont certaines parties, formées d'éléments grossiers, ne dépouillent pas l'eau des corpuscules en

suspension; fissures du sous-sol établissant une communication directe entre la superficie et la nappe d'eau souterraine; mélange avec des filets d'eau impure; bouge de captage ou conduite non étanches, par les fissures desquels pénètrent et se mêlent à l'eau de source des eaux de déchets, liquides résiduaires, eaux d'égouts, etc.

2° *Eaux de puits.* — Un puits crée une communication directe entre la superficie du sol et la nappe d'eau souterraine; l'eau qu'elle fournit peut donc être comparée, jusqu'à un certain point, à une eau de source non jaillissante, à la condition que le puits, hermétiquement clos et à parois **parfaitement étanches**, ne laisse pas suinter les eaux toujours polluées des couches superficielles, et que la pompe soit établie dans de bonnes conditions. A ce point de vue, le type des puits est celui des forages instantanés avec des tubes de fer creux superposés et vissés, qui joignent à une grande rapidité d'établissement les avantages d'un prix de revient minimum et des meilleures conditions hygiéniques pour la pureté de l'eau qu'ils vont chercher dans la profondeur du sol. Les conditions précédentes ne sont que rarement réalisées ; et souvent les puits contaminés par l'apport d'eaux superficielles riches en matières organiques et en organismes, deviennent des foyers d'épidémies locales qui restent quelquefois trop longtemps méconnus.

3° *Eaux de citernes.* — Les citernes sont alimentées par l'eau de pluie recueillie sur les toitures. Théoriquement, l'eau de pluie doit être pure, c'est-à-dire ne contenir que des traces d'azotate et de carbonate ammoniques[1] avec des gaz dissous, acide carbonique, oxygène

1. 0^{mgr},3 à 1,3 d'azote nitrique et de 0^{mgr},4 à 3,8 d'azote ammoniacal par litre d'eau de pluie.

et azote : elle devrait donc être potable. Mais dans la pratique, elle condense tous les matériaux solides, minéraux, organiques et organisés, qui sont en suspension dans l'air; puis elle lave et entraîne les amas de poussières des toitures, et renferme dès lors des quantités fabuleuses de germes de toute nature. On devrait toujours rejeter les premières eaux de pluie et n'ouvrir l'accès de la citerne que quand toiture et conduites auraient été suffisamment lavées; mais on conçoit la difficulté de la réalisation pratique de cette condition. Aussi les eaux de citerne sont-elles le plus souvent louches, et fermentent-elles facilement. On devrait toujours les laisser reposer plusieurs semaines à l'abri de la lumière, avant de les utiliser, pour permettre aux micro-organismes d'achever leur existence et de venir former un dépôt inerte au fond du réservoir; mais alors il faudrait soutirer l'eau par un moyen autre qu'un seau plus ou moins propre, plongé brutalement dans le liquide, cette façon d'opérer mettant de nouveau le dépôt en suspension.

4° *Eaux de fleuves et rivières.* — Les eaux des fleuves et rivières sont fréquemment utilisées aujourd'hui par les agglomérations des grandes villes dépourvues d'eau de sources en quantité suffisante. Il serait à désirer qu'en pareille occurrence on réservât exclusivement l'eau de source à l'alimentation, l'eau de rivière parant à tous les autres besoins. Ces eaux sont relativement pures au voisinage de leur point d'émergence : ce sont d'énormes sources; mais par tous les ruisseaux affluents, elles reçoivent les eaux résiduaires des agglomérations placées sur leur trajet, s'enrichissent vite en éléments salins, chlorures, sulfates, azotates et en matières organiques de toute nature, et deviennent par suite très dangereuses par les germes innombrables qu'elles ren-

erment. Aussi, avant de les emmagasiner dans les réservoirs, essaie-t-on de les filtrer au préalable à travers les couches de sable du sol (puits filtrants de la Loire à Angers, galeries filtrantes du Rhône à Lyon, de la Moselle pour Nancy et Pont-à-Mousson), mais avec un succès très relatif; car si le filtre filtre bien, il s'engorge vite et ne débite plus grand'chose ; s'il débite beaucoup, c'est qu'il filtre mal, retient les seuls corps volumineux, mais laisse passer tous les microbes.

Ces considérations suffisent pour faire voir combien est absurde, au point de vue hygiénique, la pratique du *tout à l'égout*, outre le gaspillage des matières fertilisatrices qui en résulte.

L'**aération** des eaux de rivières est en raison inverse des matières organiques qu'elles contiennent, ainsi que le montrent les chiffres obtenus par Boudet pour l'eau de Seine, dans la traversée de Paris :

Origine de l'échantillon.		Oxygène par litre.
Seine	à Corbeil (amont de Paris)	9 cc.
—	Auteuil	8
—	Saint-Denis (au-dessous du grand collecteur)	2
—	Épinay	1
—	Poissy	3
—	Vernon	10,5

C'est à Vernon seulement que l'influence nocive des déchets de Paris disparaît et que la proportion d'oxygène redevient normale. Cette **purification spontanée des eaux naturelles** chargées de matières organiques n'est pas due au simple contact de l'oxygène, mais au développement d'organismes qui paraissent agir comme le ferment nitrique de Schlœsing et Müntz, en transformant les matières organiques en ammoniaque et dérivés nitreux, puis nitriques. Ce qui paraît le prouver, c'est que l'eau stérilisée par ébullition ou filtration, et aban-

donnée ensuite dans une atmosphère d'oxygène, conserve ses matières organiques qui disparaissent par ensemencement avec la vase d'un autre échantillon d'eau laissé à l'air libre (EMICH).

Mais on ne saurait trop insister sur le fait que, si les matières organiques disparaissent ou se transforment par des processus fermentatifs, les germes infectieux subsistent, au moins en partie, et peuvent porter au loin leur action. On ne peut donc conseiller à une ville de prendre comme boisson l'eau du fleuve qui la traverse, à moins qu'elle n'ait subi au préalable une filtration *parfaite* dont le procédé réellement pratique est encore inconnu; en effet les systèmes de filtres industriels stérilisant réellement l'eau ne sont applicables que chez les particuliers ou pour de petites agglomérations, et exigent des soins continus sans lesquels ils deviennent extrêmement dangereux, par l'apparence de sécurité qu'ils donnent.

5° *Eaux d'étangs, de mares.* — Ce sont des eaux de pluie réunies dans un endroit déclive et imperméable du sol, et qui doivent, à leur état de stagnation à l'air et au contact de débris végétaux et animaux, d'être extrêmement propices au développement d'organismes de toutes tailles; comme les eaux de fleuves, elles sont chaudes en été, glaciales en hiver, et, en cas de besoin absolu, ne doivent être livrées à l'alimentation qu'après filtration parfaite ou ébullition.

6° *Eau distillée.* — L'eau distillée est devenue d'un usage constant sur les bâtiments au long cours munis d'appareils évaporatoires. C'est l'eau pure type, absolument exempte de tout organisme: aussi la propagation des épidémies par l'eau est-elle devenue impossible sur les navires qui adoptent cette pratique. On rend l'eau plus sapide et de digestion plus facile en y insufflant

de l'air stérilisé ; A. Gautier conseille l'addition, par mètre cube, de 300 grammes de carbonate de chaux pur dissous dans un excès d'acide carbonique et de 1 litre d'eau de mer bouillie. Il est essentiel que toutes les parties de l'appareil distillatoire et des récipients de conserve soient absolument exemptes de plomb, de mastic ou de peinture plombifères si facilement attaqués par l'eau distillée, pour éviter les accidents de saturnisme assez fréquents autrefois à bord.

CONSERVATION, FILTRATION DES EAUX POTABLES

Les eaux destinées à l'alimentation doivent être conservées dans des réservoirs qui n'en modifient pas les propriétés; les réservoirs en maçonnerie qui servent à emmagasiner l'eau des sources ou des rivières, pour l'usage des grandes villes, sont enduits de ciment et creusés dans le sol, avec couverture de terres végétales pour y maintenir le plus de fraîcheur possible. L'eau n'y séjourne malheureusement pas assez longtemps pour se rafraîchir sensiblement en été, quand elles proviennent d'une rivière.

Sur les bateaux, on emploie des citernes métalliques en fer galvanisé, des tonneaux carbonisés ou goudronnés à l'intérieur; dans les ménages, on se sert de fontaines en argile cuite, en grès ou en faïence émaillée.

La filtration des eaux en grand, pour les villes, s'effectue à travers le sol sablonneux entre le lit de la rivière et la galerie filtrante plus ou moins éloignée, ou entre le fond de la rivière et le fond d'un puits étanche creusé au-dessous du lit du cours d'eau. On a proposé, de garnir le filtre naturel d'une couche plus ou moins épaisse de calcaire concassé pour charger les eaux trop pures de carbonate de chaux; la rapidité de filtration

de l'eau laisse un caractère fort douteux au résultat d'une telle mesure, d'ailleurs rationnelle.

Dans les ménages, les fontaines sont filtrantes et munies d'une paroi en pierre poreuse qui isole une partie du réservoir destinée à l'eau filtrée; on se sert aujourd'hui de toutes sortes d'appareils de filtration, dont les meilleurs sont basés sur l'emploi de filtres en biscuit de porcelaine non vernie (filtres Chamberland, Mallié, etc.) ou de porcelaine d'amiante (procédé Mollié), mais exigent des soins continus; dès que leur surface est salie par un enduit muqueux, ils laissent passer des microbes et doivent être brossés avec le plus grand soin. Tous les filtres en pierre poreuse sont dans ce cas.

En cas d'impossibilité d'une filtration parfaite, on peut stériliser l'eau par ébullition simple, ou mieux sous pression à l'aide des appareils de Geneste et Herscher, aujourd'hui employés dans les hôpitaux et corps d'armée. Enfin, au pis aller, on peut toujours recourir aux eaux minérales de table embouteillées au griffon de la source et réunissant ainsi les meilleures chances d'asepsie.

EAUX MINÉRALES NATURELLES

Les eaux minérales ou médicinales naturelles, outre les sels que l'on trouve dans toutes les eaux, renferment un ou plusieurs principes qui leur impriment un cachet particulier, et que l'on nomme *éléments minéralisateurs*, C'est à cette minéralisation qu'elle doivent leur action médicamenteuse et leur valeur thérapeutique, et, d'après sa nature, on peut les diviser en 7 classes :

A. Eaux acidules, contenant un excès de gaz carbonique, avec une petite quantité de bicarbonate de soude, de chaux ou de fer; non alcalines au tournesol;

B. Eaux alcalines, minéralisées par un excès de gaz carbonique et de bicarbonate alcalin ; bleuissent immédiatement le tournesol ;

C. Eaux salines salées, chlorures abondants ; présence des iodures et bromures et souvent de sels de lithium;

D. Eaux salines purgatives, minéralisées par des chlorures ou sulfates de soude, de magnésie ou de chaux ;

E. Eaux ferrugineuses, renfermant du fer à l'état de bicarbonate, sulfate, crénate ;

F. Eaux arsenicales, à base d'arséniate de fer ou de soude ;

G. Eaux sulfureuses, froides ou chaudes, contiennent des sulfures terreux ou alcalins et de l'hydrogène sulfuré.

A. **Eaux acidules.**

Ce sont des eaux froides, à saveur piquante agréable, qui dégagent de l'acide carbonique à l'air, rougissent plus ou moins le tournesol, et contiennent, à côté d'une faible proportion de carbonates alcalins ou alcalino-terreux, une forte proportion d'acide carbonique ; elles sont très employées comme eaux de table.

On peut les subdiviser en trois groupes : 1° *eaux acidules alcalines* (CO^3NaH) : Pougues, Chateldon (France), Soultzmatt (Alsace), Seltz (Nassau) ; l'eau incrustante de Sainte-Allyre (Auvergne) renferme en outre du bicarbonate calcaire ; — 2° *eaux acidules calcaires* ($[CO^3]^2CaH^2$) : Condillac, Saint-Galmier, Saint-Pardoux (France), Pyrmont (Westphalie) ; — 3° *eaux acidules ferrugineuses :* Bussang (France), Spa (Belgique).

Les eaux acidules siliciques sont thermales et contiennent, à côté de l'acide carbonique en excès, de la

silice libre qui se dépose lentement : Mont-Dore [t =45°] (France), et eau des Geysers d'Islande.

B. Eaux alcalines.

Ces eaux, qui bleuissent le tournesol, ont généralement une température supérieure à 25° et dégagent abondamment de l'acide carbonique. Elles doivent leur alcalinité principalement au bicarbonate de soude, quelquefois au silicate de soude, et peuvent contenir en outre du bicarbonate de chaux et de lithine (Plombières, Vichy, Soultzmatt, Marienbad).

Ces eaux comprennent : 1° les *eaux alcalines fortes*, avec 4 à 10 grammes de bicarbonate sodique : Vichy [temp. 34°], Vals [temp. 15 à 16°] et Cusset (France), Ems (Nassau), etc.; — 2° les *eaux alcalines faibles*, à moins de 4 grammes de bicarbonate alcalin au litre : Royat, Vals [source Saint-Jean], Néris (France), Tœplitz (Bohême), etc.; — 3° *eaux silicatées sodiques :* Plombières [t. de 20 à 74° suivant la source]; Sail-les-Bains; — 4° *eaux chlorurées alcalines :* Saint-Nectaire et Châtel-Guyon [t. = 35°], (contient un peu de chlorure de magnésium).

En France, ce sont les eaux de Vichy et de Vals qui sont les plus importantes par leur minéralisation; pour la consommation loin de la source, les dernières se recommandent à cause de leur faible température au griffon et de la plus grande sûreté de conservation qui en résulte.

C. Eaux salines salées.

Dans ces eaux, salées au goût, domine le chlorure de sodium à côté duquel on trouve les autres éléments

salins de l'eau de mer; quelques-unes servent pour l'extraction du sel marin (Dieuze, Briscous-Biarritz, Miserey-Besançon, Salies-de-Béarn, 245 à 295 gr. de NaCl au litre); leurs eaux mères, riches en bromures et iodures, sont employées dans le traitement des affections scrofuleuses et rachitiques.

Les *eaux chlorurées* comprennent : 1° les *eaux chaudes :* Balaruc [t.=50°], Bourbonne [t. =58°], Bourbon-Lancy [t. 46-55°,8], Bourbon-l'Archambault, Luxeuil [t. = 17 à 46°] (France), Baden, Kreuznach (Prusse), Kissingen (Bavière), Wiesbaden (Nassau) ; — 2° des *eaux froides :* eau de mer, Briscous, Miserey, Vittel, Salies-de-Béarn (France), Dieuze et Niederbronn (Alsace-Lorraine), Hambourg (Hesse); — 3° des *eaux chlorosulfatées* qui contiennent, à côté des chlorures, des sulfates quelquefois prédominants : Salins-Moûtiers (France); Canstadt, Carlsbad, Marienbad et Friedrichshall (Allemagne), Cheltenham (Angleterre).

On emploie, dans le traitement de diverses affections organiques, les *eaux mères bromurées* et un peu iodurées de certaines eaux très salées, comme par exemple celles de Salies-de-Béarn, de Briscous-Biarritz, de Miserey-Besançon et de Salins-du-Jura (France), de Manheim et Kreuznach (Allemagne), de Rheinfelden (Suisse). Ces eaux-mères contiennent jusqu'à $2^{gr},25$ (Miserey Besançon) et $2^{gr},84$ (Salins) de KBr, et 10 grammes de bromures divers (Salies-de-Béarn et Briscous-Biarritz).

Par eaux naturelles bromurées ou iodurées, on entend celles qui renferment, par litre, plusieurs centigrammes d'iodures ou bromures alcalins.

Citons, comme *eaux de source bromurées :* Briscous-Biarritz, Miserey-Besançon, Balaruc, Montmorot, Salins [0,30 KBr] (France), Kreuznach et Nauheim (Prusse),

Kissingen (Bavière), Mondorf (Luxembourg); — et comme *eaux iodurées :* Challes [sulfureuse], Saxon, Heilbronn (Bavière), Tœplitz (Bohême), qui contiennent de 6 à 10 centigrammes d'iode au litre.

D. **Eaux salines purgatives.**

L'action purgative de ces eaux, le plus souvent froides, mais chaudes quelquefois, est due à la présence de sulfates qui, d'après leur nature, permettent de les distribuer dans les trois groupes suivants :

1° *Eaux sulfatées sodiques,* souvent un peu alcalines et contenant un peu de chlorure de sodium : Carlsbad et Marienbad (Bohême) ; — 2° *eaux sulfatées magnésiennes*, renfermant en outre plus ou moins de sulfate de soude : Cruzy, Montmirail (France); Epsom (Angleterre); Pulna, Sedlitz, Saidschutz (Bohême), Hunyadi-Janos (Hongrie); — 3° *eaux sulfatées calciques :* Contrexéville, Martigny, Vittel, Remoncourt, Brides-les-Bains, Aulus (France), Louèche (Suisse).

A leur effet purgatif faible, ces dernières eaux joignent une action laxative rénale toute spéciale qui les fait recommander dans le traitement de la diathèse urique; mais à la longue, elles fatiguent l'estomac et les reins.

E. **Eaux ferrugineuses.**

Le fer existe à l'état de traces dans une foule d'eaux de sources ; mais ce n'est que quand la proportion des sels de fer dépasse 5 centigrammes par litre que l'eau peut être considérée comme minéralisée. Abandonnées au contact de l'air, ces eaux laissent déposer rapidement de l'hydrate ferrique, qui entraîne avec lui les traces d'arsenic qu'elles contiennent presque toujours;

ces dépôts ocracés sont très abondants dans les réservoirs de captation et autour du griffon. Dans ces eaux, le fer, presque toujours associé à des traces de manganèse, est uni à l'acide carbonique ou à l'acide sulfurique, ou enfin aux acides crénique et apocrénique (1), dérivés ulmiques qui réduisent les sels ferriques en sels ferreux, ce qui donne les trois groupes suivants :

1° *Eaux carbonatées :* Orezza, la Malou, Forges, Renlaigue, Rennes (France), Pyrmont (Angleterre), Schwalbach (Nassau), Soultzbach (Alsace), Spa (Belgique); le fer s'y trouve à l'état de bicarbonate extrêmement instable et se précipitant sous la forme d'oxyde ferrique hydraté dès qu'on débouche les bouteilles, et même spontanément dans les bouteilles closes. La dose de fer carbonaté varie de 4 à 13 centigrammes (Orezza) par litre; — 2° *eaux crénatées*, colorées sinon précipitées en pourpre par le nitrate d'argent : Bussang, Forges, Provins (France) ; Porla (Suède); — 3° *eaux sulfatées*, très riches en sel de fer et souvent en sel de manganèse : Cransac [contient jusqu'à 9 gr. de sulfate ferreux et 1gr,5 de sulfate de manganèse par litre, suivant le moment]; Passy [1gr,11 sulfate ferreux] (France).

Les eaux ferrugineuses les plus employées appartiennent aux deux premières catégories, et surtout aux eaux bicarbonatées.

F. Eaux arsenicales.

Nous venons de dire que toutes les eaux ferrugineuses renferment des traces d'arsenic provenant sans

(1) On peut retirer ces acides des dépôts ocreux, qu'on fait bouillir avec KHO; le liquide filtré, acidulé par de l'acide acétique et traité par l'acétate de cuivre, laisse précipiter l'*apocrénate* de Cu, dont les eaux mères, bouillies, puis additionnées de carbonate ammonique, abandonnent le *crénate* cuivrique.

doute des minerais ferrugineux et arsenifères qu'elles ont baignés ; mais on réserve le nom d'eaux arsenicales à celles qui contiennent, par litre, plusieurs milligrammes d'arsenic que l'on admet être sous la forme d'arsénite ou arséniate ferreux. Cependant l'eau de la Bourboule, qui est le type des eaux arsenicales vraies, contient de l'arséniate de soude (de 0gr,0035 à 0gr,0155 suivant la source) uni à du bicarbonate de soude, du chlorure de sodium (1gr,236 à 3gr,15), et des traces seulement de fer carbonaté (0gr,0054).

Les autres sources arsenicales sont : le Mont-Dore (France), Levico et Roncegno (Tyrol), Court Saint-Étienne (Belgique).

G. **Eaux sulfureuses.**

Se reconnaissent à leur odeur et à leur saveur, à la coloration noire du papier plombique, et peuvent être divisées, d'après la nature de leurs principes minéralisateurs, en quatre classes (A. Gautier) :

1° *Eaux sulfhydriques* et souvent siliceuses, ne contenant que de l'acide sulfhydrique libre ou très faiblement combiné qui se dégage à l'air ; température moyenne ; perdent leur principe sulfureux au contact du carbonate de plomb et brunissent une lame d'argent : Aix en Savoie [t. = 45°], Uriage, Allevard, Saint-Honoré, Bagnoles, Verlet et Moligt (France).

2° *Eaux sulfhydriques chlorosulfatées*, qui renferment, à côté de H^2S, des chlorures et sulfates : Uriage et Bondonneau (France) ; Aix-la-Chapelle, Bade (Allemagne).

3° *Eaux sulfureuses vraies*, les plus importantes et **toujours thermales ;** leur minéralisation est due à

un mélange de sulfure neutre Na^2S et de sulfhydrate de sodium NaHS, qui donne, avec le nitroprussiate de soude, d'abord un beau précipité bleu (sulfhydrate), puis une coloration pourpre (sulfure neutre). Privées de gaz sulfhydrique libre, elles ne brunissent pas une lame d'argent et ne perdent pas leur sulfuration au contact du carbonate de plomb.

A côté des éléments sulfureux, elles contiennent un peu de chlorure, carbonate et silicate de soude; de carbonate de magnésie et quelquefois du brome, de l'iode et des traces d'arsenic (Saint-Honoré). Extrêmement altérables, elles s'oxydent rapidement au contact de l'air, tandis que l'acide sulfhydrique déplacé par l'acide carbonique donne naissance à du soufre libre : aussi la plupart de ces eaux sulfureuses blanchissent-elles dans les baignoires; ce sont les eaux de Aigues-Bonnes [t. = 33°], Barèges [t. = 42°], Bagnères-de-Luchon [t. = 57°], Molitg, etc., Saint-Sauveur [t. = 35°], Cauterets [t. = 15° à 56°].

Ces eaux contiennent, dès leur émergence ou se formant rapidement après, des substances organiques : la *barégine*, mucilagineuse et soluble; la *glairine*, insoluble et organisée, et souvent la *sulfuraire*, conferve filamenteuse de même composition que la glairine.

Il existe cependant quelques eaux sulfureuses **froides** de ce type : Challes en Savoie (iodurée), Saint-Boës des Pyrénées (eau bitumineuse), Dolaincourt-en-Vosges.

4° *Eaux sulfureuses accidentelles ou sulfatées*, **toutes froides** et résultant de la réduction des sulfates par les matières organiques des terrains qu'elles traversent. A côté des sulfates de chaux et de magnésie, elles contiennent de l'hydrogène sulfuré libre ou du sulfure de calcium, en proportion d'ailleurs peu constante suivant le débit de la source : citons, en France, les eaux

d'Enghien, de Cauvallat, de Saint-Amand; en Suisse, celles de Schinznach.

EAUX MINÉRALES ARTIFICIELLES

On trouve, dans les divers formulaires magistraux, des recettes qui permettraient de reproduire synthétiquement les eaux minérales. Les résultats qu'elles donnent ne sont pas brillants; souvent le mélange salin complexe donne naissance à un précipité qui refuse obstinément de se dissoudre : aussi ces eaux artificielles ne possèdent-elles que de très loin l'action médicamenteuse des eaux naturelles prises à la source. Cette fabrication n'est guère mise en pratique actuellement que dans un but de fraude qui s'exerce, il est vrai, sur une vaste échelle, surtout à Paris : on livre ainsi à la consommation des eaux qui, loin de posséder une action thérapeutique réelle, doivent souvent à la présence de microbes provenant de l'emploi d'une eau impure (eau de Seine) des propriétés qui pourraient devenir extrêmement dangereuses. Nous avons dit ailleurs, en effet, qu'en temps d'épidémie, choléra, typhus, etc., l'usage d'eaux pures était absolument recommandé pour l'alimentation, et qu'en cas de doute sur la valeur des eaux potables servies sur la table, particulièrement dans les hôtels, on pouvait recourir aux eaux de table naturelles telles que celles de Saint-Galmier, Vals, Soultzmatt, Bussang, etc. : ce sont précisément celles sur lesquelles la fraude s'exerce le plus, à cause de l'énorme consommation que l'on en fait.

2° AIR

Le milieu gazeux dans lequel nous vivons est l'air, qui peut être sans limites (*air atmosphérique*) ou limité à l'espace d'une pièce d'habitation (*air limité*) ; dans ce dernier cas, si la ventilation n'est pas active, si le renouvellement de l'air ne s'effectue que peu ou point, l'air est dit *confiné*.

A. **Air atmosphérique**.

L'air est incolore, inodore, sans saveur appréciable, 773 fois plus léger que l'eau : 1 litre d'air pèse 1^{gr},293 ; c'est à l'air que l'on rapporte la densité des autres gaz.

a. Il renferme, comme **gaz principaux**, de l'oxygène et de l'azote dans les proportions suivantes :

O	23,18	p. 100 *en poids*,	20,93	p. 100 *en volume*,
Az	76,87		79,07	

soit, en chiffres ronds, 4/5 d'oxygène et 1/5 d'azote en volume.

L'air est un simple mélange dont les éléments sont séparables facilement par des réactifs d'absorption, et les *proportions de ce mélange sont constantes* dans la suite des temps, quelles que soient la latitude et la longitude ainsi que l'altitude (GAY-LUSSAC, DE HUMBOLDT, DUMAS, BRUNNER, FRANKLAND).

b. Comme **éléments constants** nécessaires, **mais à proportions très variables**, l'air contient de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

La quantité de *vapeur d'eau* qui est contenue dans l'air et en constitue l'état hygrométrique est très variable ;

elle dépend de la température, de la pression, de l'état du sol, de la direction des vents, du voisinage de masses d'eaux, de neiges ou de glaces. En général, moins l'air contient de vapeur d'eau jusqu'à une certaine limite inférieure, moins l'état hygrométrique est élevé, et plus facilement s'accomplissent les phénomènes de la respiration pulmonaire et cutanée; un air chaud et saturé d'humidité donne lieu à une sensation de gêne caractéristique due à la difficulté pour l'économie de déverser au dehors, sous forme de vapeur d'eau, les produits de la perspiration cutanée et pulmonaire; cette gêne est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

La quantité d'*acide carbonique* contenue dans l'air, d'après les analyses de Reiset en France et des diverses missions envoyées à l'étranger pour observer le passage de Vénus en 1883, est en moyenne de 2,942 p. 10 000, et dépasse généralement très peu 3 dix-millièmes; c'est à peine si elle augmente un peu la nuit dans un même lieu. Le maximum est atteint par les temps de brouillards et de brumes, qui gênent la diffusion atmosphérique, et il n'existe pas la moindre relation entre les quantités de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

Cette *invariabilité dans la proportion d'acide carbonique* est remarquable quand on songe aux torrents de gaz déversés quotidiennement dans l'atmosphère par les phénomènes naturels (eaux minérales, gaz volcaniques, gaz du sol), par les actes de la respiration de l'homme et des animaux, par les fermentations et putréfactions, par les combustions de toute nature inhérentes à l'industrie humaine. Si l'on admet à la surface de la terre 1 milliard d'habitants exhalant chacun 1 kil. d'acide carbonique par jour, on arrive, pour la quantité de gaz déversé dans les 24 heures dans

l'atmosphère, au chiffre énorme de 1 million de tonnes, chiffre qu'il faut au moins doubler pour tenir compte de la respiration animale ; d'autre part, l'extraction de la houille pour l'Europe seule atteint presque, en moyenne, 500 000 tonnes par jour, lesquelles donnent, en brûlant, 1 million 800 000 tonnes de gaz carbonique.

La submersion complète de notre atmosphère dans le gaz carbonique est évitée grâce à deux séries parallèles de phénomènes naturels, dont l'une, et la plus importante, repose sur l'exercice de la fonction chlorophyllienne : sous l'influence des radiations solaires, les parties vertes des végétaux empruntent l'acide carbonique à l'air ambiant et exhalent un volume d'oxygène sensiblement égal. En outre, ce gaz, absorbé par les eaux douces ou salines, concourt à la vie des plantes terrestres et marines, ou va se fixer sous la forme de carbonate dans les concrétions calcaires d'organismes marins, tels que coquilles, coraux, madrépores, etc.

Cependant on observe, dans la proportion d'acide carbonique, de légères variations : il est plus abondant dans les villes que dans les campagnes, en été qu'en hiver, par les temps secs qui imperméabilisent le sol que par les temps humides ; il diminue un peu après les pluies, sur le littoral et à la surface des mers.

c. L'air contient encore des **matériaux inconstants et de quantité très variable**, tels que de l'ozone, de l'eau oxygénée, de l'ammoniaque avec ses dérivés nitrés, des particules salines (sel marin, sulfate de soude), des poussières minérales, des hydrocarbures, enfin des organismes.

Nous connaissons les variations de l'*ozone* dans l'atmosphère et les causes de ces variations ; rappelons que 100 mètres cubes d'air contiennent en moyenne $0^{mgr},076$ d'ozone pendant la nuit et $1^{mgr},13$ pendant le

jour ; la moyenne, à Montsouris, est de 2 milligr. ; le maximum est atteint dans les campagnes, mais ne dépasse jamais 250 milligr. par 100 mètres cubes d'air.

L'eau de pluie donnant les réactions de l'*eau oxygénée*, on est conduit à admettre l'existence de ce composé dans l'air. Il en est de même de l'*azote ammoniacal* et *nitrique*, qui sont entre eux dans la proportion de 1 à 3 à la campagne, de 3 à 1 dans les villes ; dans l'air, l'origine des dérivés oxygénés de l'azote est l'électricité atmosphérique, tandis que, dans le sol, ils prennent naissance par l'oxydation de l'ammoniaque sous l'influence des ferments nitriques de Müntz et Schlœsing.

Boussingault a démontré la présence, dans l'air, d'*hydrocarbures* probablement de la série du gaz des marais et de celle de la benzine. L'air de Londres contient de l'*acide sulfureux*, et celui de Paris des *sulfure* et *acétate d'ammonium*.

Enfin on y a trouvé, comme *particules solides en suspension*, du sulfate de soude, du chlorure de sodium (air de la mer et du littoral), de la silice (sable du désert), des silicates (poussières des volcans), des poussières ferrugineuses (de bolides ou de volcans), des poussières de charbon, etc.

d. **Organismes de l'air**. — Tout le monde a vu la multitude des corpuscules en suspension dans l'air d'une chambre que traverse un rayon lumineux limité par un trou ou une fente dans un volet, corpuscules brillamment éclairés qui tournoient en tous sens par la moindre agitation de l'air. Ces poussières, tenues en suspension grâce à leur extrême ténuité, jouent, dans la propagation des affections contagieuses et épidémiques, un rôle dont les recherches de Pasteur et de ses élèves nous ont révélé l'importance. De ces poussières, les unes sont inertes par suite de leur nature minérale,

les autres sont organisées, et parmi elles peuvent se trouver des organismes vivants, des *microbes*, qui sont précisément les agents de diffusion des maladies contagieuses, mais dont certains sont les germes des fermentations de toute espèce utilisées par la nature pour assurer la rétrogradation de la matière organique et son retour aux corps minéraux, ou asservies par l'homme à ses besoins. Pasteur a démontré le premier que ces organismes sont détruits par la chaleur du rouge, ou retenus par la filtration sur un tampon de coton, et que l'air ainsi porté au rouge ou filtré est stérilisé et ne provoque plus ni fermentation ni putréfaction ; qu'en employant, comme matière filtrante, du coton-poudre qu'on dissout ensuite dans l'alcool éthéré, on isole les organismes qui tombent au fond du liquide, ce qui permet de les étudier et de les compter ; enfin qu'on peut les cultiver en lavant la bourre de coton avec de l'eau stérilisée et ensemençant avec cette eau des bouillons de culture. Il a prouvé encore que l'air des lieux élevés, des montagnes escarpées, des caves profondes, des chambres où l'air est immobilisé s'épure et se stérilise spontanément par la chute des microbes qui tombent en vertu de leur densité, et s'accumulent dans les parties inférieures de l'atmosphère.

Aéroscopie. — Pour recueillir les poussières atmosphériques, on a imaginé divers appareils qui portent le nom d'*aéroscopes*, et dont le principe consiste à projeter, par aspiration, un filet d'air sur une matière visqueuse, glycérine ou vaseline, dont on a enduit une lame de verre, et sur laquelle viennent s'engluer, au passage, les germes tenus en suspension ; le microscope permet ensuite de dénombrer et de reconnaître les poussières minérales et les germes fixés. Malgré la détermination possible du volume d'air aspiré par un soufflet en

caoutchouc et le mouvement de la lame dont les diverses parties passent successivement et d'un mouvement uniforme en regard de l'orifice d'aspiration, ces appareils sont essentiellement *qualitatifs;* car ils n'arrêtent jamais la totalité des germes qui peuvent glisser latéralement et s'échapper.

Filtration de l'air. — Si l'on veut recueillir *tous* les germes pour les étudier par culture, on lave l'air à travers l'eau stérilisée d'un barboteur à liquide et l'on se sert de cette eau pour ensemencer des flacons de culture. Pour éviter les inconvénients de l'emploi de l'eau, A. Gautier filtre l'air sur du sulfate de soude anhydre placé dans l'ampoule d'un tube de verre relié à un soufflet aspirateur en caoutchouc; le tube-filtre est flambé au préalable, et, pour le conserver après fonctionnement, on en ferme les deux bouts avec de la cire; il suffit ensuite de dissoudre le sulfate de soude dans de l'eau stérilisée pour effectuer la numération des microbes ou les cultiver sur plaques d'après les méthodes de Koch ou de Miquel.

Nature des corpuscules et organismes de l'air. — Outre les particules minérales dont il a été question, on trouve, dans l'air, des *corps organiques* non vivants, tels que grains d'amidon et de pollen (pluies de soufre), des spores, des débris animaux (poils, plumes, cellules épidermiques) et végétaux; des *corps aérobies*, végétaux complets ordinairement unicellulaires, algues, levures, conidies, etc., et spores de lichens, d'algues, de moisissures; enfin des *organismes anaérobies*, ou *microbes*, de nature très diverse, micrococcus, diplococcus, sarcines, bactériums, bacilles, vibrions, et spirilles.

D'après G. Tissandier, 1 mètre cube d'air contient, en moyenne, 4 milligrammes de poussières minérales et 2 milligrammes d'éléments organiques.

C'est aux microbes que l'on doit certainement attribuer la propagation à distance des affections contagieuses, telles que la diphtérie, les fièvres éruptives (scarlatine et autres), l'érysipèle, la fièvre typhoïde, le choléra, etc., bien que ces dernières se transmettent surtout par les eaux que sont venues contaminer les déjections des malades. Cependant Miquel n'a pu encore obtenir, jusqu'à ce jour, la transmission de l'une de ces maladies à des animaux, par injection des liquides de culture des organismes bactériens recueillis dans l'air de divers endroits ; en revanche, il est arrivé à ce résultat important que la courbe des décès par maladies épidémiques, à Paris, suit la même marche que la courbe numératrice des bactéries dans l'air, avec maximum et minimum correspondants.

Des recherches du même auteur, toutes effectuées au parc de Montsouris et à Paris, il résulte que l'air du parc renferme en moyenne 738 bactéries par mètre cube d'air, avec maximum en été (1 083), puis au printemps (825), et minimum en hiver (433) ; que le nombre des bactéries augmente considérablement dans les rues centrales de la ville (10 et 20 fois plus), dans les hôpitaux (5 200 à 7 510 par mètre cube, et même jusqu'à 40 000 et 79 000), dans les égouts, et par les temps de sécheresse où il atteint ses maxima ; qu'il diminue à mesure qu'on s'élève en hauteur verticale (2 fois moins au haut du Panthéon qu'au parc de Montsouris), ainsi que par les pluies.

Purification spontanée de l'air. — Étant donnée la pullulation extrêmement rapide des microbes à la surface du sol, grâce aux matières putrides, aux urines, aux déjections de toutes sortes qui leur offrent un terrain de culture éminemment propice, on conçoit facilement leur dissémination, et la dissémination de leurs

effets par les temps secs où leurs spores sont emportées au loin par les vents, tandis que la pluie les rabat à terre et les entraîne dans le sol, où elles semblent disparaître; en effet, les gaz et émanations qui, par les baisses barométriques, s'élèvent des terrains humides et riches en bactéries (marécages, cimetières) sont complètement dépourvus de germes.

Outre ce premier mode de purification de l'air atmosphérique par les pluies, il en existe deux autres d'une activité incomparable et continue : c'est tout d'abord l'action de la mer, qui absorbe les microbes et les engloutit définitivement (0,6 à 1,8 microbes par mètre cube d'air au-dessus de la mer); c'est encore l'intervention des vents, qui nous apportent des hauts plateaux du centre un air pur et riche en ozone.

Le tableau suivant vient à l'appui de ce qui précède, en donnant le nombre de bactéries par mètre cube que contient l'air de provenances très diverses :

Air de l'Atlantique, à plus de 100 kilom. des côtes.	0,6
— à moins —	1 à 8
Air des hautes montagnes.	103
Air de Paris, au sommet du Panthéon.	200
Air du Parc de Montsouris	728
Air des maisons neuves à Paris.	4 500
Air des égouts de Paris.	6 000
Air de vieilles maisons à Paris.	36 000
Air des hôpitaux de Paris (Hôtel-Dieu et Pitié).. .	40 000 à 79 000

(Annuaire de Montsouris, 1885.)

Les microbes doivent donc être en nombre très variable dans les poussières atmosphériques, suivant les lieux où on les recueille. Voici, à ce sujet, de nouveaux chiffres encore dus à Miquel :

PROVENANCE de la POUSSIÈRE DE L'AIR.	NOMBRE DE MICROBES par gr. de poussière.	100 MICROBES SONT COMPOSÉS DE		
		MICROCOCCUS.	BACILLES.	BACTÉRIES.
Montsouris .	750 000	75	20	5
R. de Rennes.	1 300 000	60	34	6
Rue Monge .	2 100 000	75	18	7

B. Air limité, air confiné.

C'est au point de vue chimique que nous nous plaçons exclusivement, dans cette étude de l'air confiné, laissant à l'hygiène le soin de résoudre les questions relatives aux conditions générales de construction, d'aménagement, de chauffage et de ventilation des lieux habités.

Un homme adulte consomme à l'heure un excès d'air de 417 à 420 litres d'air (ou 10 m. cubes par jour), ce qui correspond à une absorption de 19 à 25 litres d'oxygène pesant de 28 à 36 grammes, et à une exhalation de 15 à 20 litres d'acide carbonique pesant de $29^{gr},5$ à $39^{gr},5$.

L'air expiré, bien qu'il ne contienne que 4 à 5 p. 100 d'acide carbonique, est devenu presque irrespirable et éteint un corps en ignition. Sa teneur en oxygène n'est descendue qu'à 15,8 p. 100; mais l'expérience démontre que l'air confiné, dans un lieu clos tel qu'un théâtre, une école, un dortoir, provoque déjà une sensation pénible de gène respiratoire, de lourdeur, quand il contient seulement de 7 à 8 millièmes d'acide carbonique provenant de la respiration animale, ce qui tient à ce

que l'air exhalé des poumons contient des produits odorants dont quelques-uns possèdent une action toxique manifeste. Ce chiffre de 7 à 8/1000 doit donc être considéré comme un maximum pour les lieux habités, au delà duquel il serait dangereux de pousser l'usage du lieu clos.

Il est utile de savoir, en outre, que la combustion, en une heure, de 10 grammes d'acide stéarique ou d'huile végétale par une bougie ou dans une lampe, donne 15 litres de gaz carbonique et consomme 100 litres d'air, ce qui est à peu près la consommation d'oxygène d'un homme ordinaire; qu'un bec de gaz, brûlant de 130 à 150 litres de gaz à l'heure, consomme de 190 à 220 litres d'oxygène et produit ainsi l'effet de 9 à 10 hommes.

Calcul du cubage d'une pièce d'habitation. — Il est facile, avec ces données, de déterminer les dimensions que doit avoir une pièce d'une habitation, en observant qu'elle doit encore renfermer de l'air respirable au bout du temps maximum de séjour qu'on y peut faire, en la supposant hermétiquement close. C'est ce que l'on nomme le **cubage** de la pièce.

Prenons comme exemple la détermination du cube de la chambre à coucher, la pièce qui est habitée le plus longtemps sans qu'on y puisse renouveler l'air, et calculons le nombre de mètres cubes qu'il faut mettre à la disposition de chaque individu, pour un sommeil de huit heures.

L'adulte consomme 420 litres d'air par heure, soit, pour les huit heures de nuit, $420 \times 8 = 3\,360$ litres qui sont exhalés avec une teneur de 4 à 5 p. 100 de gaz carbonique, et contiennent au maximum 168 litres de ce gaz ; si nous adoptons la limite indiquée précédemment de 7 p. 1 000 d'acide carbonique provenant de la

respiration animale, nous trouvons que, pour n'atteindre ce chiffre qu'au bout de huit heures, la pièce doit jauger, par individu qu'elle reçoit : $168/7 = 24$ mètres cubes, ou, par individu et par heure, $24/8 = 3$ mètres cubes.

Telle est la limite inférieure du cubage d'une pièce close qui sera habitée pendant huit heures, sans aucune ventilation; au bout de ce temps, la pièce pourra encore être occupée sans danger, mais son atmosphère sera devenue odorante et saturée d'humidité. On admet expérimentalement que, pour un adulte, le cubage d'air d'une chambre à coucher doit aller de 30 à 60 mètres cubes, et qu'avec ce dernier chiffre (rarement réalisé, il est vrai), les inconvénients indiqués ne se font plus sentir.

Dans la réalité, les fenêtres et les portes ne joignent pas tellement bien que des échanges ne s'effectuent pas avec l'air pur du dehors; et si la pièce contient une cheminée ou un système de ventilation établissant tirage, le volume réel de l'air dont on dispose est doublé ou triplé, ce qui permet de se contenter du minimum de cubage calculé précédemment : 3 mètres cubes par personne et par heure, ou 24 mètres cubes pour une période de huit heures; ce qui, en supposant une hauteur sous plafond de 3 mètres, correspond à une superficie par lit d'une personne de 8 mètres carrés. Dans la pratique, et par suite d'une aération accessoire sérieuse, on descend à 20 mètres cubes; mais on ne doit pas oublier que, dans tous les cas où l'on ne peut compter sur cette ventilation, le cube minimum sera de 24 mètres cubes. Comme exemple, on peut prendre la cellule individuelle des prisons à régime cellulaire, dont les dimensions minima, pour une hauteur moyenne de 3 mètres, seront, en surface, de $2,8 \times 2,85$ ou encore 2×4 mètres.

Quant aux autres pièces de la maison qui sont habitées moins longtemps, chauffées, ventilées et fréquemment ouvertes, les dimensions peuvent être plus restreintes, mais ne doivent cependant pas descendre de beaucoup au-dessous du chiffre de 3 mètres cubes par heure et par habitant.

Causes de viciation de l'air d'un espace clos. — L'air d'un lieu clos peut être vicié par des causes très diverses : 1° par les produits de la respiration pulmonaire et cutanée de l'homme et des animaux, qui doivent leur action toute spéciale, non pas tant à l'acide carbonique qu'ils renferment et à la diminution corrélative de l'oxygène dans l'atmosphère, qu'à la présence de composés odorants (odeur de renfermé, odeur des gaz aux tuyaux de ventilation des salles de théâtre, contages) : ce sont l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, et surtout les bases volatiles de R. Wurtz, qui paraissent être le poison violent trouvé dans l'air expiré par Brown-Séquard et d'Arsonval.

Strauss et Dubreuil ont démontré que l'air expiré est complètement dépouillé des microbes qui sont retenus dans les petites bronches et rejetés au dehors seulement par les expectorations;

2° Par les gaz qui proviennent des appareils de chauffage et d'éclairage (p. 66), parmi lesquels, pour les premiers, peut se trouver de l'oxyde de carbone (p. 63);

3° Par les gaz des fermentations (fleurs, fruits, moûts sucrés, etc.) ;

4° Par la communication avec des caves, des fosses d'aisances, des égouts, dans l'atmosphère desquels, à une diminution notable de l'oxygène peut s'ajouter l'intervention de gaz et de produits nuisibles (excès de CO^2, ammoniaque, hydrogène sulfuré, microbes);

5° Par suite de phénomènes chimiques donnant lieu

à une absorption de l'oxygène. C'est le cas de l'atmosphère de certaines galeries de mines, dont nous ne citerons que trois exemples :

	Composition de l'air p. 1000 p		
Mine de Poullaouen, pyriteuse:			
1° Air asphyxiant.	CO^2 : 0,0	O : 96,0	Az : 904,0
2° Respiration peu gênée. . . .	36,0	171,0	793,0
3° Air lourd à respirer, éteint une lampe..	39,0	158,0	803,0

Dans la dernière galerie, l'atmosphère présente une composition très voisine de celle de l'air expiré, mais elle n'est pas souillée par les produits de l'expiration : aussi est-elle encore à la limite inférieure de l'air respirable, malgré sa pauvreté en oxygène et la présence du gaz carbonique.

Action physiologique de l'air confiné. — Trois cas sont à considérer, au point de vue des effets de l'air confiné sur l'homme, suivant que le confinement est chronique, qu'il y a confinement brutal, ou enfin que l'encombrement est poussé à l'extrême :

1° Dans le *confinement chronique*, l'individu obligé de vivre dans une atmosphère limitée insuffisamment renouvelée, passe successivement, mais lentement, par l'anémie et les diverses manifestations de la scrofulose, puis meurt souvent phtisique. On observe ces résultats surtout chez les femmes et les enfants, plus délicats que l'homme ; et l'on voit survenir trop souvent, chez ces petits êtres étiolés par le manque d'air et de lumière, les fièvres éruptives, les affections diphtéritiques et le muguet. Comme exemple, on peut citer le sort des vaches enfermées dans les étables intra-urbaines que l'on trouve presque toutes phtisiques à l'abattoir.

2° Dans le *confinement brutal*, celui dont peuvent être victimes, par exemple, des individus vigoureux et

bien portants, marins ou soldats, que l'on soustrai brusquement à leurs habitudes de plein air pour les enfermer dans un espace trop restreint, soit à bord, soit dans des casernements étroits, ou encore prisonniers, émigrants sur les transatlantiques, on voit survenir rapidement des affections très diverses : des maladies cutanées, herpès, zona, purpura ; le scorbut, la fièvre typhoïde et même le typhus exanthémique.

3° Enfin dans les cas d'*encombrement extrême* (prisonniers entassés, noirs à bord des négriers), on voit apparaître, en quelques heures, des sueurs excessives, la soif avec sécheresse de la gorge, de l'angoisse, de la dyspnée, des accès de suffocation, de la fièvre avec des accès de délire ou de folie furieuse, le coma, et la mort vient clore la scène pour la plupart des participants à ce drame.

DEUXIÈME PARTIE

CORPS ORGANIQUES

I. — GÉNÉRALITÉS

Définition. — La chimie organique étudie les corps dans la constitution desquels entre le carbone; c'est donc la chimie spéciale des dérivés du carbone. Dans les corps organiques, le carbone possède une grande affinité pour lui-même et peut former des noyaux carbonés de plus en plus complexes et très stables.

Principes immédiats. — On a divisé les corps organiques en **principes immédiats** et **principes artificiels;** cette distinction n'est pas absolue; car les principes immédiats extraits de l'économie animale et végétale, par des moyens purement physiques, ont pu être reproduits en grand nombre par la synthèse.

Analyse immédiate. — L'analyse immédiate a pour but la séparation des principes immédiats, de façon à obtenir les espèces chimiques telles qu'elles préexistent dans le règne animal et le règne végétal. Ses procédés sont ou physiques ou chimiques, ces derniers sacrifiant la plupart des principes autres que celui que l'on veut isoler.

Caractères de l'espèce chimique. — Pour constituer une **espèce chimique** bien distincte, le principe immédiat isolé doit présenter une constance parfaite, une identité absolue dans sa forme cristalline, sa densité, sa solubilité, ses points

de fusion et de volatilisation, enfin dans les réactions chimiques.

Mode de formation des principes immédiats. — Les principes immédiats de l'organisme animal et végétal y prennent naissance en vertu de certains processus très intéressants dont nous allons rechercher le mécanisme.

1° Formation dans l'organisme végétal. — L'expérience classique de Boussingault et Ville montre l'intervention successive des aliments minéraux nécessaires pour le développement complet de la plante; on sème, dans du sable lavé aux acides et calciné, un grain de blé, et l'on place le vase sous une cloche rodée et disposée de façon à permettre l'introduction de gaz déterminés, ou l'arrosage du grain avec des liquides appropriés; le tableau suivant met en évidence les résultats successifs :

Éléments minéraux présents.	Résultats successifs.
Gaz : Az et O secs	Rien.
Az, O et eau distillée.	Germination.
Az, O, H^2O et CO^2.	Développement d'une tigelle.
Az, O, H^2O, CO^2 et solution de $CO^3(AzH^4)^2$.	Développement de la plante, mais fleurs stériles.
Az, O, H^2O, $CO^3(AzH^4)^2$ et solution d'un phosphate alcalin.	Formation d'un épi de blé.

Sans doute, dans cette expérience curieuse, la plante est grêle, l'épi de blé n'est pas riche en grains, les grains sont chétifs, mais on y suit avec précision l'intervention successive des aliments minéraux qui assurent la mise en activité de l'énergie vitale renfermée dans le grain de blé inerte, le développement complet de la plante et, par suite, la production de toutes pièces des principes immédiats organiques qu'elle renferme dans ses diverses parties.

Étudions seulement le mode de formation de l'amidon, $C^6H^{10}O^5$, à laquelle ne concourent que l'eau et le gaz carbonique, dans la proportion de 5 molécules de la première pour 6 du second :

$$6CO^2 + 5H^2O = C^6H^{10}O^5 + O^{12}.$$

La production de l'amidon est donc accompagnée de la mise en liberté d'oxygène; la plante agit comme un agent de désoxydation; et, de fait, c'est le rôle des végétaux, sous l'influence des radiations solaires auxquelles les organes à chlorophylle empruntent de la force vive, de décomposer l'acide carbonique pour régénérer l'oxygène libre et gazeux. L'expérience paraît démontrer que la régénération de l'oxygène aux dépens de l'acide carbonique, par la fonction chlorophyllienne, exige l'intervention de l'eau, de telle façon que la réaction chimique serait représentée par la formule :

$$CO^2 + H^2O = CH^2O + O^2,$$

qui démontre la mise en liberté d'une quantité d'oxygène rigoureusement égale à celle que contient l'acide carbonique, mais aussi que le carbone de ce dernier est fixé dans la plante sous la forme d'un résidu de nature aldéhydique, CH^2O; par polymérisation, ce dernier donne naissance à la glucose, $C^6H^{12}O^6$, qui ne diffère de l'amidon, $C^6H^{10}O^5$, que par une molécule d'eau. On trouve en effet de la glucose dans les feuilles vertes, et l'on peut facilement y démontrer la formation d'amidon sous l'influence des radiations solaires; en outre, Læw a réalisé la synthèse de la glucose par polymérisation de l'aldéhyde formique CH^2O.

Le tableau suivant contient, réunis et traduits par des formules, les principaux actes chimiques auxquels est attribuable la formation synthétique des principes im-

médiats de nature si diverse contenus dans les végétaux :

PHÉNOMÈNES DE CHIMIE VÉGÉTALE

Réaction	Phase
$CO^2 + H^2O = CHO.OH + O$ (Acide formique) $2CO^2 + H^2O = C^2O^4H^2 + O$ (Acide oxalique)	1re phase, désoxydation.
$CHO.OH = CH^2O + O$ (Aldéhyde formique)	2e — —
$6CH^2O = C^6H^{12}O^6$ (Glucose)	3e — polymérisation.
$2C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O$ (Aldéh. acétique; Aldéh. crotonique) $6CH^2O = C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (Amidon) $2C^4H^8O + AzH^3 = C^8H^{17}AzO + H^2O$ (Aldéhyde butyrique; Butyraldine paraconicine hydratée)	4e — déshydratation.

2° **Formation dans l'organisme animal.** — Les animaux ne peuvent se nourrir des éléments minéraux qui suffisent aux plantes ; il leur faut les principes immédiats élaborés par ces dernières, principes qu'ils assimilent pour les transformer ensuite, plus ou moins complètement, en matières inorganiques. Ainsi l'amidon, aliment calorifique fourni par la plante, oxydé complètement dans l'économie animale, régénère l'acide carbonique et l'eau qui ont primitivement concouru à sa formation synthétique :

$$C^6H^{10}O^5 + O^{12} = 6CO^2 + 5H^2O.$$

Tandis que les végétaux sont des **appareils de réduction**, les animaux utilisant les matières organiques fournies par les plantes, les transforment, par oxydations et rétrogradations successives, en corps organiques de

moins en moins complexes, créatine, acide lactique, urée, etc., et finalement en substances minérales; ce sont des **appareils d'oxydation**. De cet antagonisme résulte un cycle continu de la matière qui concourt à assurer l'intégrité du monde terrestre.

On doit noter cependant que, si oxydations et désoxydations régissent souverainement et d'une façon bien distincte le règne animal et le règne végétal, des exceptions existent où l'on voit les phénomènes d'oxydation apparaître dans la vie végétale (vie nocturne et germination, avec production de CO^2), et certains cas de réduction se manifester chez l'homme sain (excrétion d'acide succinique après l'ingestion d'asparagine, p. 262) ou malade.

3° **Formation par synthèse et analyse**. — Depuis les magnifiques travaux de Berthelot, on est arrivé, au laboratoire, à réaliser la synthèse des composés organiques d'origine animale ou végétale, et l'on peut prévoir le moment où l'on pourra enfin exécuter celle du plus compliqué des principes immédiats des deux règnes, l'albumine. Citons simplement les synthèses de l'acide formique, de l'alcool, de la benzine, de l'urée, etc. Les procédés analytiques inverses arrivent à des résultats identiques à ceux que donne la vie animale; les produits complexes sont décomposés par les agents chimiques, et se résolvent en dérivés plus simples que l'on trouve, d'ailleurs, dans l'économie humaine, tel par exemple le dédoublement de l'acide hippurique en acide benzoïque et glycocolle (p. 323), celui de la molécule albuminoïde en urée, acide oxalique, acides amidés, etc.

Impossibilité de faire des corps organisés. — Mais si les procédés chimiques permettent de préparer, par synthèse, tous les principes immédiats contenus

dans un tissu ou un organe ou, plus simplement, dans une cellule élémentaire animale ou végétale, jamais ils n'ont pu et ne pourront, sans doute, y introduire le principe vital, et créer de toute pièce une cellule vivante et organisée.

Analyse élémentaire. — Les divers éléments qui entrent dans la composition des corps organiques sont peu nombreux, et se groupent de la façon suivante : CH, CHO, CAz, CAzH, CHS, CHSAz, CHOAz, CHOAzS (albumine), CHOAzSFe (hémoglobine), CHOAzPh (lécithine). Certains produits de laboratoire contiennent en outre d'autres éléments, I, Br, Cl, Sn, Zn, etc.

L'analyse élémentaire détermine la proportion centésimale des éléments contenus dans les divers corps organiques.

Composition centésimale et formule moléculaire. — Les résultats obtenus en opérant sur un poids déterminé de substance permettent d'établir, par un simple calcul de proportion, la composition centésimale du corps analysé. On obtient ainsi la formule brute, la seule absolument vraie, puisqu'elle n'exprime que des rapports pondéraux, de laquelle on déduit facilement la **formule moléculaire** basée sur le poids moléculaire, comme le montre l'exemple de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, dont le poids moléculaire est 60 :

ÉLÉMENTS.	COMPOSITION centésimale, formule brute.	60 d'acide contiennent	QUOTIENT DES NOMBRES précédents par les poids atomiques.	NOMBRE D'ATOMES dans la molécule.
Carbone.	40,00	24	$24/12 = 2$	C^2
Hydrogène. . . .	6,67	4	$4/1 = 4$	H^4
Oxygène.	53,33	32	$32/16 = 2$	O^2
	100,00	60		

Identité des réactions de la chimie minérale et de la chimie organique. — Il n'y a aucune différence fondamentale entre les composés de la chimie minérale et ceux de la chimie

organique; dans la plupart des cas, les mêmes réactifs déterminent des réactions analogues ou servent à déceler la présence d'un même élément (éthers simples analogues aux sels haloïdes, éthers composés analogues aux sels oxygénés; NaCl et chlorure d'acétyle précipités tous deux par le nitrate d'argent). Les exceptions se retrouvent dans les deux ordres : Cl du chloroforme et de l'oxychlorure de fer n'est décelé par AzO^3Ag qu'après décomposition de la molécule, par la chaleur pour le premier, par l'acide azotique pour le second; l'azotate de baryum n'agit pas plus sur l'éthylsulfate de soude que sur le sulfate de chrome. Il faut noter seulement que, souvent, les réactions qui se produisent instantanément en chimie minérale, ne s'effectuent plus que lentement en chimie organique (voir : Éthérification, p. 195).

Formules rationnelles. — On a vu le moyen d'établir la formule moléculaire, **formule totale** d'un corps, en fonction de son poids moléculaire et de sa composition centésimale. Les **formules rationnelles** montrent la façon dont sont groupés les atomes dans la molécule des corps; ainsi l'acétate d'amyle peut être représenté par les deux formules :

$C^7H^{14}O^2$	et	$C^2H^3O^2.C^5H^{11}$
Formule totale		Formule rationnelle

la dernière faisant ressortir les groupements acide et alcoolique de l'éther composé.

Nous n'étudierons que deux sortes de formules rationnelles, les formules *typiques* et les formules *de constitution.*

1° **Formules typiques.** — Ces formules, déjà étudiées en chimie minérale, supposent l'existence de **radicaux,** résidus de formule non saturés et d'atomicité variable, groupements hypothétiques d'atomes que l'on retrouve identiques dans un grand nombre de corps :

$(C^2H^5)H$	$(C^2H^5)OH$	$(C^2H^5)Cl$	$(C^2H^5)C^2H^3O^2$.
Ethane	Alcool éthylique	Chlorure d'éthyle	Acétate d'éthyle

2° **Formules de constitution.** — Ce sont des formules développées qui montrent la façon dont les atomes sont groupés, et expliquent les propriétés des corps par cette disposition des atomes.

Groupes fonctionnels. — On y met en évidence des **radicaux** ou **groupes fonctionnels** qui impriment chacun au corps qui les renferme une physionomie spéciale :

Groupement de :

$$-C\begin{matrix}\diagup H\\ -H\\ \diagdown H\end{matrix} \quad -C\begin{matrix}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix} \quad -C\begin{matrix}\diagup H\\ -Cl\\ \diagdown H\end{matrix} \quad -C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown\diagdown O\end{matrix} \quad -C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\diagdown O\end{matrix}$$

Hydrure — Alcool — Chlorure — Acide — Aldéhyde

On voit que les formules de structure sont basées sur l'**atomicité** des éléments et des radicaux; on y admet l'existence d'un **noyau** contenant tout le carbone, et sur lequel viennent se greffer les groupes fonctionnels. Le plus souvent ces noyaux ne sont formés que de carbone; ils peuvent cependant contenir de l'azote, du soufre, de l'oxygène. Ex. :

Noyaux de :

$$\equiv C-C\equiv \qquad \equiv C-\overset{\overset{\parallel}{C}\,|}{C}\underset{|\,\underset{|||}{C}}{}-C\equiv$$

Ethane — Pentane — Benzine — Pyridine

L'atome de carbone d'un noyau est **primaire** quand il n'est uni qu'à un seul autre carbone; uni à deux carbones voisins il est **secondaire**; uni à 3 C il devient **tertiaire**; enfin il est **quaternaire** quand il est rivé à 4 carbones.

Différence entre noyaux et radicaux. — Le phénol $(C^6H^5)OH$ et la pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2$ renferment le même *noyau* C^6 de la benzine, mais des *radicaux* différents $(C^6H^5)'$ et $(C^6H^4)''$.

Chaîne ouverte, fermée, latérale. — Les C d'un noyau peuvent être en **chaîne ouverte** (série grasse) ou **fermée** (série aromatique), et une **chaîne latérale** peut toujours venir se souder sur un C secondaire ou tertiaire d'une chaîne ouverte ou fermée :

$$-C-C-C-C-C-$$

Chaîne ouverte

Chaîne fermée — Chaîne fermée, chaîne latérale

Isomérie. — Les **Corps isomères** possèdent la même composition centésimale, et se rattachent à l'un des quatre cas suivants :

1° **Polymérie,** avec formules moléculaires des corps multiples les unes des autres :

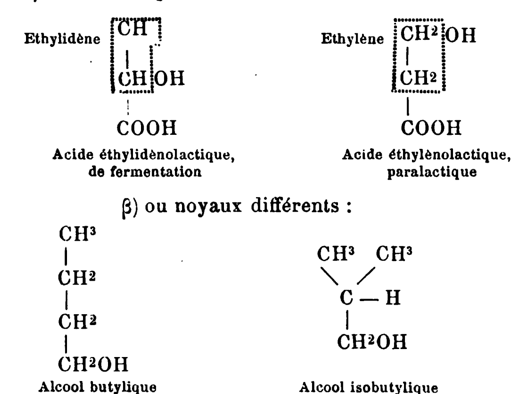
CH^2O	$C^2H^4O^2$	$C^3H^6O^3$	$C^6H^{12}O^6$
Aldéhyde formique	Acide acétique	Acide lactique	Glucose

2° **Métamérie** avec formules moléculaires identiques, mais radicaux différents, de telle sorte qu'un même réactif chimique dédouble chaque corps métamère en produits différents :

$C^3H^6O^2$	$C^2H^3O^2.CH^3$	$CHO^2.C^2H^5$
Acide propionique	Acétate de méthyle	Formiate d'éthyle

3° **Isomérie de structure,** avec formule moléculaire et fonction chimique identiques, mais

α) lieux chimiques de substitution différents :



Acide éthylidènolactique, de fermentation — Acide éthylènolactique, paralactique

Alcool butylique — Alcool isobutylique

Le nombre d'isoméries possibles par *structure différente du noyau,* augmente considérablement avec le nombre d'atomes de carbone de ce noyau ; et tandis que le noyau en C^5 donne 10 combinaisons, le noyau C^{13} peut donner 799 isoméries dont la plus grande partie n'existent pas heureusement.

4° **Isomérie physique ;** cette fois les formules moléculaire et de structure, la fonction chimique et les noyaux sont identiques, mais il existe une différence dans une propriété

physique, telle que la **forme cristalline** (cristaux de tartrate double d'ammonium et sodium droits et gauches), le **pouvoir rotatoire** (acides tartrique droit et gauche, alcools amylique actif et inactif, etc.).

Homologie. — Les composés organiques peuvent être presque tous distribués entre diverses séries dites homologues, et caractérisées par ce fait que, dans chacune d'elles : 1° les corps diffèrent entre eux de nCH^2; — 2° les propriétés chimiques de ces corps sont très analogues.

Dans chaque série homologue, les noyaux de C très intimement unis se prêtent difficilement à toute modification par réaction chimique, tandis que le groupe fonctionnel, identique pour tous les corps de la série et faiblement uni au noyau, est susceptible de subir des modifications chimiques qui donnent à chaque série ses caractères propres. La véritable homologie est donc caractérisée par la formation de nouveaux corps homologues sous l'influence des mêmes réactifs. Ex. :

Alcools → Aldéhydes	Aldéhydes → Acides
$CH^3.OH + O = H^2O + CH^2O$	$CH^2O + O = CH^2O^2$
$C^2H^5.OH + O = H^2O + C^2H^4O$	$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$

Formule générale d'une série homologue. — Une série homologue peut toujours être représentée par une formule générale qui contient le noyau des C (moins 1C) incomplètement saturé d'H, sur lequel est greffé le groupe fonctionnel caractéristique de la série. Ex. :

$C^nH^{2n+1}.CH^2OH$	$C^nH^{2n+1}.CHO$	$C^nH^{2n+1}.COOH$
Alcools	Aldéhydes	Acides

Ces formules montrent bien le mode de passage d'une série à l'autre.

Les corps d'une même série homologue possèdent les propriétés suivantes : — 1° leurs formules diffèrent entre elles de $+ nCH^2$ et leur poids moléculaire de $\pm n \times 14$; — 2° à mesure que le noyau de C augmente, l'insolubilité augmente et les propriétés organoleptiques diminuent ; — 3° le point de fusion s'élève avec le nombre de CH^2, mais sans régularité ; — 4° le point d'ébullition augmente de $+ 20$ à $+ 22°$ pour chaque CH^2 en plus.

II. COMPOSÉS DE LA SÉRIE GRASSE

HYDROCARBURES SATURÉS

(SÉRIE ÉTHYLIQUE)

Formule générale : C^nH^{2n+2}; le terme fondamental de la série est CH^4, hydrogène protocarboné ou gaz des marais. Les seize premiers termes de la série sont connus; les quatre premiers sont le *méthane* CH^4, l'*éthane* C^2H^6, le *propane* C^3H^8, le *butane* C^4H^{10}. Les dénominations des termes supérieurs dérivent du nombre de C avec la désinence commune **ane** (Hoffmann) : *pentane* C^5H^{12}, *hexane* C^6H^{14}, etc.

On envisage encore quelquefois ces corps comme les hydrures des radicaux monoatomiques C_nH^{2n+1}, leur formule devenant $C^nH^{2n+1}.H$; le radical possède le même préfixe que dans la nomenclature de Hoffmann, mais avec la désinence **yle** : CH^4 méthane, ou $CH^3.H$, *hydrure de méthyle*.

Méthane, CH^4 (*Formène*). — Se trouve dans le gaz des marais (mélange de CH^4, Az et CO^2); constitue le gaz inflammable qui se dégage du sol en certains endroits, le gaz de pétrole, forme la moitié environ du gaz de la houille.

Il constitue la majeure partie du gaz intestinal consécutif à la digestion des féculents.

Pétroles. — Par la distillation, les pétroles d'Amérique se divisent en : 1° *Éther de pétrole* volatil au-dessous de 55°, employé en chimie comme dissolvant; 2° *essence de pétrole* du commerce, volatile de 40 à 80°; ces deux produits et notamment le premier, sont facilement inflammables; 3° *huile de pétrole*, ininflammable et fluorescente.

Il reste dans la cornue une masse épaisse, fortement colorée et fluorescente, riche en produits solides paraffineux, de laquelle on extrait encore :

L'huile de vaseline, huile lourde, incolore, inodore, de $D = 0,870 - 0,895$, employée en pharmacie comme excipient d'injections hypodermiques; — les **vaselines** ou **pétréolines**, paraffines molles, fauves,

blondes ou blanches, suivant leur degré de purification, de D = 0,925, fusibles à 40°, très usitées aujourd'hui pour remplacer l'axonge dans la préparation des pommades, à cause de leur conservation indéfinie sans odeur ni rancissement. Bien qu'on l'ait contesté, il est démontré qu'elles n'empêchent pas l'absorption cutanée des principes actifs qui leur sont incorporés.

Paraffines. — Mélanges d'hydrocarbures allant de $C^{27}H^{56}$ à $C^{30}H^{62}$, contenant de 86,6 à 85,3 de C et de 14,23 à 15,3 d'H pour 100, forment une masse solide, blanche, d'aspect cireux, à cassure cristalline, fusible entre 45 et 65°, volatile vers 300°, combustible avec flamme éclairante non fuligineuse, soluble seulement dans l'alcool bouillant et dans l'éther, à odeur spéciale. Inattaquées par les bases et les acides à une température inférieure à 100°. — Extraites principalement du pétrole ou de l'ozokérite fossile de Galicie, de l'Utah et de l'Orégon qui, purifiée par l'acide de Nordhausen, donne la **cérésine**, fusible à 90°,5; servent dans la fabrication des bougies translucides et à falsifier la cire d'abeilles.

HYDROCARBURES DIATOMIQUES

(SÉRIE ÉTHYLÈNIQUE)

Formule générale : C^nH^{2n}; doivent renfermer deux carbones voisins unis par deux atomicités $(= C = C =)$ pour exister en liberté; ainsi l'*éthylène* $H^2C = CH^2$ est isolable, tandis que l'*éthylidène* isomérique $H^3C - CH =$ est un radical théorique, et ne se trouve que dans des combinaisons plus complexes (voir acide lactique, p. 255).

Éthylène, C^2H^4. — Son dérivé chloré, $C^2H^4.Cl^2$, **bichlorure d'éthylène,** est un liquide incolore, huileux, d'une odeur éthérée, de saveur douceâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, volatil à 82°5, de D = 1,256, qui a été essayé comme anesthésique.

Le **diiodoforme** (*éthylène periodé*), C^2I^4, solide, jaune, cristallisé, fus. à 192°; est un antiseptique *inodore,* au moins aussi actif que l'iodoforme qu'il paraît devoir supplanter.

Amylène, C^5H^{10}. — Liquide incolore, très mobile, odeur éthérée assez agréable, volatil à 35°; employé autrefois comme anesthésique, mais présente l'inconvénient de se polymériser très facilement, en donnant des corps peu volatils tels que le **paramylène**, $C^{10}H^{20}$, volatil à 140°.

ALCOOLS DE LA SÉRIE GRASSE

Caractéristiques de la fonction alcool : — $CH^2.OH$ (alcool *primaire*), $=$ CH.OH (alcool *secondaire*), $\equiv$ C.OH (alcool *tertiaire*). **L'atomicité des alcools** est exprimée par le nombre des oxhydriles OH des caractéristiques alcooliques qu'ils renferment.

ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

(SÉRIE ÉTHYLIQUE)]

Généralités. — Répondent à la formule générale $C^nH^{2n+2}O$ ou $C^nH^{2n+1}.OH$. Ceux qui contiennent la même caractéristique obéissent seuls aux lois de l'homologie. On peut les définir : des *composés ternaires, neutres, non azotés, qui, en se combinant aux acides, donnent naissance à des éthers encore neutres.*

Éthérification et saponification. — Les alcools écrits sous la formule $C^nH^{2n+1}.OH$ sont les hydrates de radicaux alcooliques monoatomiques de tout point comparables aux métaux monoatomiques; aussi donnent-ils naissance, au contact des acides, à des réactions de même ordre :

$$\underset{\text{Ac. azotique}}{AzO^2.OH} + \underset{\text{Potasse}}{KOH} = HOH + \underset{\text{Azotate de potassium}}{AzO^2.OK}$$

$$AzO^2.OH + \underset{\text{Hydrate d'éthyle (alcool éthylique)}}{C^2H^5.OH} = H^2O + \underset{\text{Azotate d'éthyle}}{AzO^2.O.C^2H^5}$$

Dans la pratique, cette combinaison qui, dans le cas des alcools, porte le nom d'**éthéréfication**, s'effectue très lentement à la température ordinaire, tandis que la production des sels minéraux a lieu instantanément dans les mêmes conditions; elle est activée par l'agitation, la chaleur, et

surtout l'addition de l'acide sulfurique qui détermine la formation d'un éther sulfovinique intermédiaire :

$$C^2H^5.OH + SO^2(OH)^2 = \underset{\text{Acide sulfovinique}}{OH.SO^2.OC^2H^5} + SO^4H^2.$$

$$OH.SO^2.OC^2H^5 + AzO^2.OH = \underset{\text{Azotate d'éthyle}}{AzO^2.O.C^2H^5} + H^2O.$$

Malgré cela, elle reste toujours incomplète; car en présence de l'eau et sous l'influence de la chaleur, une partie de l'éther formé fixe une molécule d'eau et se scinde en ses deux éléments, acide et alcool, par une opération inverse à l'éthérification et qui a reçu le nom de **saponification** (p. 253).

$$C^2H^3O.O.C^2H^5 + H^2O = C^2H^3O.OH + C^2H^5.OH.$$

On comprend dès lors la non-intégralité de l'éthérification. On voit d'ailleurs des exemples de même nature en chimie minérale ; un même sel peut, suivant les conditions de dilution, se comporter tantôt comme une véritable solution saline, tantôt comme un mélange dissocié d'acide et de base (borate de soude).

Cette formation d'éthers composés est utilisée pour caractériser les alcools, d'après les propriétés organoleptiques de ces éthers (voir éthers éthylbutyrique, amylvalérique.

Action des oxydants sur les alcools. — Varie suivant la caractéristique alcoolique : 1° un alcool primaire donne une aldéhyde, puis un acide de la série acétique :

$$\underset{\text{Alcool}}{CH^3.CH^2OH} + O = \underset{\text{Aldéhyde}}{CH^3.CHO} + H^2O \quad CH^3.CHO + O = \underset{\text{Ac. acétique}}{CH^3.COOH}$$

2° Un alcool secondaire donne une acétone :

$$\underset{\text{Alcool propylique}}{CH^3.CHOH.CH^3} + O = \underset{\text{Acétone}}{CH^3.CO.CH^3} + H^2O$$

3° Un alcool tertiaire est décomposé entièrement :

$$\underset{\text{Alcool butylique}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle COH.CH^3} + 3O^2 = \underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^3.OH} + \underset{\text{Ac. propionique}}{2C^3H^6O^2} + 2H^2O$$

Alcool méthylique : $CH^4O = H.CH^2OH$.

Existe en très minime quantité dans les produits de la distillation avec l'eau, du fusain, du lierre, de l'ortie, du topinambour, du galium, etc.

Produit par la distillation sèche des hydrocarbonés naturels, bois, amidons, sucres, gommes, etc.

La distillation du bois sec, en vase clos, donne naissance à 3 variétés de dérivés : — 1° des gaz hydrocarbonés combustibles (gaz de Lebon) ; — 2° des produits goudronneux riches en dérivés phénoliques (goudron de Norvège) ; — 3° des produits solubles dans l'eau, dont le mélange noirâtre constitue l'*acide pyroligneux* brut qui contient de l'alcool méthylique (1/100), de l'acide acétique, de l'acétone, des hydrocarbures, etc. L'acide pyroligneux brut, saturé par la chaux ou le carbonate de soude et distillé, donne **l'esprit de bois,** alcool méthylique impur souillé de produits odorants, hydrocarbures, acétone, acétate de méthyle, qui constitue le *méthylène* employé dans la dénaturation de l'alcool éthylique, et que l'addition d'eau trouble fortement.

On obtient l'alcool méthylique pur en transformant le produit commercial en éther oxalique solide qu'on purifie par cristallisation et qu'on saponifie ensuite par la potasse.

Liquide incolore, d'odeur alcoolique agréable, neutre, combustible, de $D = 0{,}8136$, volatil à 66°,5, soluble dans l'eau ; ne brunit pas SO^4H^2, et ne décolore pas MnO^4K quand il est pur ; ne donne pas la réaction de l'iodoforme (en l'absence d'acétone) ; est transformé par le mélange de $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$ en acide formique.

Sert dans la fabrication des couleurs d'aniline (violet de méthyle).

Sans action nuisible sur l'économie quand il est pur ; mais est éliminé plus rapidement que l'alcool éthylique par les urines, à l'état d'acide formique (Pohl), et exige une dose plus forte pour amener l'ivresse.

Chlorure de méthyle, CH^3Cl. — Éther simple qui résulte de l'action de HCl sur l'alcool méthylique, obtenu industriellement par la distillation sèche du chlorhydrate de triméthylamine provenant des vinasses de betterave.

Gaz incolore, à odeur agréable quand il est pur, à saveur sucrée; se condense à — 36°, ou par compression, en un liquide volatil au-dessous de — 22°; combustible avec flamme bordée de vert en donnant H^2O, CO^2 et HCl; soluble 2 vol. 8 pour 1 d'eau. Chaleur latente de vaporisation : 96 ^{cal},9.

Pulvérisé directement sur la peau, il fait disparaître l'élément douleur et produit une violente révulsion que l'on utilise dans le traitement des névralgies rebelles, sciatique, lumbago, rhumatisme articulaire et musculaire, etc.; appliqué localement au moyen de tampons de ouate (stypage), produit l'insensibilisation locale qui permet les petites opérations, telles que pointes de feu, avulsion dentaire, arrachement d'ongle incarné, etc.

Bichlorure de méthylène, CH^2Cl^2. — Liquide huileux incolore, à odeur éthérée agréable, volatil à 40-41°;

a été employé comme anesthésique, au lieu et place du chloroforme.

Chloroforme, CCl^3H (*chlorure de méthyle bichloré*). — Préparé autrefois en traitant par l'hypochlorite de chaux un dérivé alcoolique quelconque autre que l'esprit de bois; comme produit intermédiaire il se forme du chloral, ce qui a conduit à scinder l'opération en deux phases pour obtenir un produit plus pur :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3.CH^2OH} + \underset{\text{Chlore}}{3Cl^2} = \underset{\text{Chloral}}{CCl^3.CHO} + 3HCl$$

$$\underset{\text{Chloral}}{2CCl^3.CHO} + \underset{\text{Chaux}}{CaH^2O^2} = \underset{\text{Chloroforme}}{2CCl^3H} + \underset{\text{Formiate de chaux}}{(CHO.O)^2Ca}$$

Aujourd'hui, on fait réagir le chlorure de chaux sur l'acétone obtenue par la calcination, à 300°, de l'acétate de chaux :

$$\underset{\text{Acétone}}{2CH^3.CO.CH^3} + \underset{\text{Chlorure de chaux}}{3Ca(OCl)^2} = \underset{\text{Chloroforme}}{2CCl^3H} + \underset{\text{Acétate de calcium}}{(C^2H^3O^2)^2Ca} + \underset{\text{Chaux}}{2CaH^2O^2}.$$

Liquide incolore, très mobile et très réfringent, d'une

odeur particulière agréable et sucrée; de D = 1,48; volatil à 60°8. Brûle très difficilement avec flamme bordée de vert, et donne, comme par la décomposition de ses vapeurs au rouge, des produits chlorés qui précipitent le nitrate d'argent en blanc. Très peu soluble dans l'eau, lui communique une saveur sucrée agréable; soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans SO^4H^2, il dissout l'iode, le phosphore, les graisses, les essences, les résines, les alcaloïdes, etc.

Le chloroforme pur est sans action sur le nitrate d'argent; il ne précipite ce réactif que quand on l'a décomposé par la chaleur, ou par une solution alcoolique de potasse qui le transforme en un mélange de chlorure et de formiate :

$$\underset{\text{Chloroforme}}{CCl^3H} + 4KHO = 3KCl + \underset{\text{Formiate de potassium}}{CHO.OK} + 2H^2O$$

Traité par une solution alcoolique de KHO et additionné d'un peu d'aniline, il donne naissance, à chaud, à la *phénylcarbylamine* à odeur forte et désagréable ($CCl^3H + C^6H^5.AzH^2 = 3\,HCl + CAz.C^6H^5$).

Une trace de naphtol, mélangée à de la soude et chauffée à 50° avec CCl^3H, donne une coloration bleu fugace.

Le chloroforme pur (chirurgical) présente les caractères suivants : D = 1,48; volatilisation à 60°,8; évaporé sur la paume de la main, ne doit laisser aucune odeur désagréable; neutre au tournesol, ne doit pas troubler le chlorure d'argent (absence de Cl, HCl ou produits de décomposition formés au contact de la lumière); ne doit pas troubler l'eau, ni se colorer par addition d'un cristal de fuchsine, en l'absence d'alcool; ne doit pas être coloré en brun par SO^4H^2 concentré (absence d'hydrocarbures et d'alcools butylique, propylique, amylique).

Ses vapeurs, mélangées à l'air et inhalées, produisent rapidement une anesthésie complète, accompagnée d'une résolution musculaire (chloroformisation chirurgicale), avec phase d'excitation initiale et malaise consécutif au réveil. L'anesthésie produite par l'inhalation d'un courant d'O pur traversant le chloroforme

est très rapide, complètement dépourvue de tout symptôme pathologique initial et subséquent, et n'exige que très peu de chloroforme. Le chloroforme est éliminé par les poumons et la peau, et non par les urines.

Bromoforme, CBr^3H. — Obtenu par la réaction de l'hypobromite de soude sur l'acétone (voir : Chloroforme).
Liquide incolore, d'odeur éthérée agréable, de saveur sucrée, de D = 2,90, volatil à 150°.

Anesthésique infidèle, à cause de l'élévation de son point d'ébullition ; serait, en inhalations, le remède héroïque de la coqueluche.

Iodoforme, CI^3H. — Préparation analogue à celle de CCl^3H et CBr^3H. — Paillettes hexagonales nacrées, jaunes, friables et grasses au toucher; odeur spéciale caractéristique qu'on a essayé de masquer par une addition d'essence de menthe, d'acide phénique, etc.; D = 2,00 ; chauffé à l'air sec, fond entre 115 et 120°, et se volatilise complètement à 120° en se décomposant en iode et acide iodhydrique avec résidu de C; se volatilise déjà à 100° au contact de la vapeur d'eau, mais toujours avec décomposition partielle (vapeurs violettes d'iode).

Presque insoluble dans l'eau, se dissout dans 25 d'alcool, 6 d'éther, 10 de glycérine, 50 d'huile d'olive (5 d'huile d'olive à 100°). Jouit de propriétés antiseptiques (et anesthésiques locales) qui le font employer fréquemment en médecine et surtout en chirurgie (pansements antiseptiques, injections sous-cutanées en solution huileuse, etc.).

La réaction de l'iodoforme au contact de la potasse et de l'iode appartient à l'alcool éthylique, à l'acétone et à l'acide lactique; la moindre trace de ses cristaux peut être déterminée avec certitude au microscope (coloration jaune et forme hexagonale).

Formol, Formaldéhyde, CH^2O. — Préparée par la pulvérisation de l'alcool méthylique sur le charbon au rouge. Gaz incolore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool méthy-

lique; la solution méthylique à 40 p. 100 jouit de propriétés antiseptiques faibles, utilisables pour la conservation des aliments (non toxique).

ALCOOL ÉTHYLIQUE : $C^2H^6O = CH^3.CH^2OH$.

Les énormes quantités d'alcool éthylique que fournit aujourd'hui l'industrie ne proviennent plus de la distillation du vin, mais de la fermentation de liquides sucrés, tels que jus de betteraves, mélasses, ou produits de la saccharification par l'orge germé des farines de froment, seigle, orge, châtaigne, maïs, riz, fécule de pommes de terre, etc. Les termes principaux de la **fermentation alcoolique**, alcool et CO^2, résultent du dédoublement direct de la glucose, de la saccharose et de la maltose :

$$\underset{\text{Saccharose ou maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O \text{ ou } \underset{\text{Glucose}}{2C^6H^{12}O^6} = 4C^2H^6O + 4CO^2.$$

Mais il se forme en outre, et constamment, une petite quantité de glycérine et d'acide succinique, de telle sorte que 100 grammes de saccharose donnent, en fin de compte, 51,10 d'alcool, 49,10 de CO^2, 3,40 de glycérine, 0,65 d'acide succinique, et 1,30 de cellulose et de graisses assimilées par le ferment, soit en totalité 105,65 des divers produits (PASTEUR).

La fermentation des liquides de saccharification des féculents divers donne encore naissance à des quantités variables, mais assez faibles, de produits aldéhydiques, des homologues supérieurs de l'alcool (C^3 à C^8), des acides œnanthique, caprylique, caprique, des éthers correspondants, de glycol isobutylique (HENNINGER), d'une huile très odorante répondant à la formule $C^{24}H^{34}O$ (MULDER), enfin à des **bases toxiques** qui paraissent identiques aux glucosines de Tanret et dont l'une, volatile de 171 à 172°, a pour formule $C^7H^{10}Az^2$ (MORIN).

L'ensemble de ces produits accessoires constitue le **fuïsel oel**, résidu huileux de la rectification de l'alcool, soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone,

décolorant le permanganate de potassium, brunissant SO^4H^2, etc.; leur proportion est d'autant moins forte que la levure employée est plus pure.

En outre, tandis que la levure de bière (*Saccharomyces cerevisiæ*) développe dans les alcools d'industrie **une odeur de trois-six** que ne possède pas l'alcool de vin, et qui est due à la présence de l'*alcool isobutylique* à odeur désagréable que les rectifications ne retiennent que très difficilement, la levure elliptique du jus de raisin (*S. ellipsoïdus*), agissant de 28 à 31°, donne de l'*alcool butylique normal* sans odeur, et par suite des alcools bon goût; c'est cet alcool qui se produit en plus grande quantité, après l'alcool éthylique, dans la fermentation du moût de raisin (218^{gr},6 par hectolitre d'eau-de-vie de cognac, ORDONNEAU).

L'alcool est extrait des liquides fermentés au moyen d'appareils distillatoires à déflegmateurs qui ont pour analogues, dans les laboratoires, les tubes de Wurtz, de Glinski, de Lebel et Henninger etc., et qui donnent du premier coup, par une seule distillation, des alcools marquant jusqu'à 95° centésimaux; mais les produits obtenus ainsi renferment le *fuïsel oel* qui leur communique ses propriétés toxiques.

Alcool chimiquement pur. — Pour obtenir de l'alcool pur, sur 4 parties d'alcool du commerce qu'on soumet à la rectification, on met de côté le premier quart qui renferme les aldéhydes (produits de tête); on recueille les deux quarts du milieu qui constituent l'alcool pur, bon goût, et on laisse encore de côté le dernier quart, dans lequel se trouvent les homologues supérieurs (produits de queue) qui en font un mélange d'alcool éthylique et de *fuïsel oel*.

L'alcool pur et **absolu**, marquant 100° à l'alcoomètre de Gay-Lussac (obtenu par déshydratation de l'alcool à 95° par CO^3K^2, CaO, BaO et Na), est un liquide incolore, d'odeur caractéristique agréable, de saveur brûlante; D = 0,7939 à 15°, volatil à 78°,4, soluble dans l'eau en toute proportion avec contraction, combustible avec flamme bleue.

L'alcool est un **dissolvant** très fréquemment em-

ployé; — des corps minéraux, il dissout : des *métalloïdes*, I, Br, un peu le Ph; — des *acides*, tous ceux solubles dans l'eau; — des *bases*, KHO, NaHO, AzH^3; — des *sels*, ceux qui sont déliquescents (sauf CO^3K^2), aucun de ceux insolubles dans l'eau (sauf HgI^2); d'une façon générale les sels à désinence **ure**, et non pas ceux à désinence **ate** (sauf sulfate ferrique et $(SO^4)^3Cr^2$ vert). — Des corps organiques, il dissout : les *acides* solubles dans l'eau, les *acides gras* à l'ébullition (peu solubles à froid), la plupart des *alcools* et des *aldéhydes*, les *essences*, *résines*, la plupart des *alcaloïdes*. — Les *hydrocarbonés* de la forme générale $C^n(H^2O)^m$, amylacés, sucres, gommes, sont insolubles ou peu solubles; les *huiles*, *graisses*, et autres glycérides y sont presque insolubles, sauf l'*huile de ricin*.

On emploie en médecine : — 1° les **teintures alcooliques** produits de la digestion dans l'alcool à divers degrés de substances minérales (iode, $HgCl^2$), ou de matières organiques sèches (gaïac, digitale, noix vomique, opium, cantharides); souvent le principe actif est précipité par addition d'eau (teintures résineuses); — 2° les **alcoolats**, obtenus par distillation de l'alcool avec les substances médicamenteuses (cochléaria, mélisse, absinthe; eau de Cologne); les essences sont précipitées en fines gouttelettes par addition d'eau, avec exaltation de leur propriétés organoleptiques; — 3° les **alcoolatures**, macérations de plantes fraîches (belladone) ou de sucs exprimés (ciguë).

Les **vins médicinaux** sont des solutions obtenues par macération dans des vins de force alcoolique variable, et grâce à cet alcool, de principes médicamenteux divers (vins de colombo, de quinquina, de gentiane, ferrugineux, aromatique, etc.).

Les solutions alcooliques d'alcalis absorbent O et brunissent à l'air en laissant déposer une résine.

L'alcool pur ne réduit que très lentement le permanganate de potassium et ne brunit pas au contact de SO^4H^2 concentré.

Réactions spéciales : — 1° réduit et colore en vert le mélange jaune orange de $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$ (caractère commun à tous les alcools); — 2° donne avec KHO et I en poudre, un précipité jaune d'iodoforme (commun à acétone et acide lactique); — 3° chauffé avec un peu d'acide butyrique et SO^4H^2, donne de l'éther butyrique à odeur d'ananas.

Action physiologique. — L'alcool sous ses diverses formes, vins, eaux-de-vie (cognac, rhum, potion de Todd), est un stimulant diffusible et un aliment calorifique. On doit admettre aujourd'hui que, pris à doses modérées, il est brûlé dans l'organisme en presque totalité (96 à 97 p. 100), sauf peut-être chez les individus qui en font un abus continuel et chez lesquels il serait éliminé en partie par les poumons, les sueurs et les urines, soit en nature, soit à l'état d'aldéhyde. La puissance calorifique de l'alcool tient non seulement au C, mais aussi à l'excès d'H combustible qu'il renferme ($C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$); cet excès, en brûlant et donnant quatre fois plus de chaleur que le même poids de C, produit de l'eau, ce qui explique la non-augmentation de CO^2 exhalé par la respiration à la suite de l'ingestion de l'alcool, et pourquoi on a pu croire que l'alcool diminuait l'intensité des combustions internes.

La présence de traces d'alcool dans divers liquides et organes de l'économie animale (urine, sang, lait, foie, cerveau) et dans les tissus végétaux, semble correspondre à un fait général de l'activité des cellules vivantes qui, outre CO^2 et H^2O produits aux dépens de la glucose, provoquerait la formation de ces traces d'alcool, comme dans les fermentations anaérobies.

Éthers simples de l'alcool éthylique

Chlorure d'éthyle, $C^2H^5.Cl$. — Préparé par la distillation de l'alcool absolu saturé de HCl. — Liquide incolore, d'odeur aromatique ; saveur douceâtre un peu alliacée ; D = 0,874 ; volatil à 11° ; sans action directe sur AzO^3Ag, très combustible avec flamme bordée de vert et production de HCl ; insoluble dans l'eau.

Employé (contenu dans des ampoules en verre) en pulvérisations locales, au lieu de $CH^3.Cl$, pour les anesthésies, particulièrement dans l'art dentaire.

Chlorure d'éthyle monochloré, $C^2H^4Cl.Cl$. — Liquide incolore, de saveur douce et poivrée, insoluble dans l'eau ; D = 1,174 ; volatil à 64°, et facilement décomposé.

A été employé comme anesthésique local dans les migraines, les névralgies (éther anesthésique d'Aran).

Bromure d'éthyle, $C^2H^5.Br$. — Liquide incolore, odeur éthérée, saveur sucrée et désagréable, puis brûlante ; D = 1,40 ; volatil à 40°,7.

Employé comme anesthésique dans les accouchements (Lebert), et comme remède héroïque en inhalations, dans l'hystérie, l'épilepsie, les crises nerveuses, les convulsions des enfants (ampoules Boissy de $0^{gr},40$).

Iodure d'éthyle, $C^2H^5.I$. — Liquide incolore, à odeur alliacée ; D = 1,946 ; volatil à 72° ; se décompose spontanément avec mise en liberté d'iode ; doit être conservé sur Pb blanc, et rectifié au moment du besoin.

Employé en inhalations contre la dyspnée cardiaque et les accès d'asthme (ampoules Boissy, $0^{gr},20$-$0^{gr},40$).

Éthers composés

Éther nitreux, $AzO^2.C^2H^5$. — Liquide incolore, à *odeur de pomme reinette,* peu soluble dans l'eau (1 p. 18), très soluble dans l'alcool ; D = 0,947 ; volatil à 18°, se décompose

à la longue, surtout en présence de l'eau, et donne AzO qui peut faire explosion.

A été employé en solution alcoolique (stable), comme antispasmodique et diurétique (éther nitrique alcoolisé ou liqueur anodine nitreuse des pharmacies). Action antiseptique et désinfectante analogue à celle de l'ozone (PEYRUSSON).

Éther nitrique, $AzO^3.C^2H^5$. — Liquide incolore, d'odeur caractéristique spéciale, de saveur très sucrée avec arrière-goût amer; insoluble dans l'eau; $D = 1,112$; volatil à 85-86°; très instable, doit être conservé en solution alcoolique.

Employé dans le traitement du rhumatisme.

Formiate d'éthyle, $CHO^2.C^2H^5$. — Liquide incolore, d'odeur forte de rhum; $D = 0,9188$; volatil à 55°, soluble dans 5 parties d'eau, très soluble dans l'alcool. Essence de rhum artificiel.

Éther acétique, $C^2H^3O^2.C^2H^5$. — Existe dans le vin et surtout dans le vinaigre. Liquide incolore, d'odeur très agréable; $D = 0,90$; volatil à 73-74°; très soluble dans l'alcool, soluble dans 8 parties d'eau.

A été employé comme sudorifique à l'intérieur.

Éther butyrique, $C^4H^7O^2.C^2H^5$. — Liquide incolore, d'*odeur d'ananas*, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool; $D = 0,90$, volatil à 119°.

Entre dans la composition de diverses essences artificielles de fruits pour la confiserie. Se décompose facilement et même spontanément, en présence de l'eau, avec mise en liberté d'acide butyrique à odeur désagréable.

Acide éthylsulfurique (*sulfovinique*), $SO^4.C^2H^5.H$. — Liquide caustique, très instable et se décomposant facilement, surtout en présence de l'eau et à chaud, en SO^4H^2 et alcool. — Forme des sels, **éthylsulfates**, cristallisés, d'aspect nacré, gras au toucher, solubles dans l'eau et l'alcool, décomposés à l'ébullition; par la calcination, ils dégagent

un gaz combustible qui renferme C^2H^4,SO^2, CO^2, et laissent un résidu de sulfate mélangé de charbon.

Le sulfovinate de baryum est soluble dans l'eau et décomposé par l'ébullition avec les acides étendus, en sulfate de Ba et alcool (caractère commun à tous les acides sulfoconjugués) ; il sert à préparer, par double décomposition l'

Éthylsulfate de sodium, $SO^4.C^2H^5.Na.aq.$ — Sel blanc, déliquescent, soluble dans moins de 1 partie d'eau, dont la solution ne précipite par $(AzO^3)^2Ba$ qu'après addition d'AzO^3H ou HCl, et qui est employé comme purgatif salin dépourvu de la saveur amère de SO^4Na^2.

Éther proprement dit, $(C^2H^5)^2O$, improprement appelé *éther sulfurique.* — Les éthers les mieux rectifiés contiennent de l'aldéhyde que l'on décèle et enlève par agitation avec le réactif de Nessler (Crismer). Liquide incolore, d'odeur caractéristique, à saveur âcre, brûlante, puis fraîche; D = 0,723; volatil à 34°,5; vapeurs plus lourdes que l'air (D = 2,565) et très inflammables ; très soluble dans l'alcool, soluble dans 10 parties d'eau. Employé lui-même comme dissolvant de certains corps minéraux (I, Br, Ph, $FeCl^3$, $HgCl^2$, etc.), et d'un grand nombre de corps organiques (alcools, acides gras, phénols, essences, corps gras, résines, etc.).

A été employé fréquemment en inhalations ou à l'intérieur (perles d'éther, liqueur de Hoffmann : alcool + éther) comme anesthésique ou antispasmodique. Utilisé fréquemment aujourd'hui, en injections sous-cutanées, comme stimulant général diffusible; consommé en nature et en énormes quantités, en Irlande, au lieu et place d'alcool (*éthéromanie*).

Aux dérivés de l'alcool éthylique renfermant du soufre on peut rattacher le

Sulfonal, *diéthylsulfonediméthylméthane* de Beyer, $(CH^3)^2:C:(SO^2.C^2H^5)^2$. — Ce composé appartient à la classe des **disulfones** de Baumann.

Pour être actifs, d'après Baumann et Kost, les disulfones doivent : 1° être décomposés dans l'organisme;

2° renfermer le radical éthyle, C^2H^5; ainsi le diméthylsulfonediméthylméthane $(CH^3)^2:C:(SO^2.CH^3)^2$ est inactif; 3° l'action hypnotique croît, chez les animaux, proportionnellement au nombre de radicaux éthyle C^2H^5 qu'ils contiennent, ainsi que le montre la liste à action hypnotique croissante des quatre disulfones éthyliques suivants :

$$\frac{C^2H^5}{CH^3}\!>\!C\!<\!\frac{SO^2.CH^3}{SO^2.CH^3} < \underset{\text{Sulfonal}}{\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C\!<\!\frac{SO^2.C^2H^5}{SO^2.C^2H^5}} < \underset{\text{Trional}}{\frac{C^2H^5}{CH^3}\!>\!C\!<\!\frac{SO^2.C^2H^5}{SO^2.C^2H^5}}$$

$$< \underset{\text{Tétronal}}{\frac{C^2H^5}{C^2H^5}\!>\!C\!<\!\frac{SO^2.C^2H^5}{SO^2.C^2H^5}}$$

Le **Sulfonal** se présente en grandes lames incolores, inodores, sans saveur, peu solubles dans l'eau froide (100 parties d'eau), solubles dans l'alcool et l'éther, inattaquées par les acides, les bases et les oxydants. Chauffé avec son poids de CyK, il donne des vapeurs abondantes à odeur de mercaptan; le mélange fondu donne, avec $FeCl^3$, la coloration rouge du sulfocyanure de fer. Par SO^4H^2 et une trace de phénol, il donne à chaud une coloration vert émeraude avec forte odeur sulfureuse.

Employé à la dose unique moyenne de 1 à 2 grammes, comme hypnotique et calmant, dans l'insomnie *indolore* d'origine nerveuse et fébrile avec légère excitation motrice; ne laisse aucun symptôme consécutif désagréable. Toxique à la dose de 6 grammes; agit spécialement sur le globule sanguin dont la matière colorante s'extravase et apparaît à l'état d'hématoporphyrine dans les urines qu'elle colore en rouge noir (SALKOWSKI). La coloration disparaît avec la cessation de la médication et reparaît après l'ingestion du sulfonal.

Le trional et le tétronal agissent comme hypnotiques et calmants chez l'homme, et, d'après Schœfer, propor-

tionnellement au nombre de C^2H^5 qu'ils contiennent, comme chez les animaux; aussi leur action est-elle plus puissante et plus prompte que celle du sulfonal.

Aldéhyde éthylique, $CH^3.CHO$. — Liquide incolore, à odeur caractéristique et suffocante, volatil à 20°,8, combustible, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, neutre au tournesol, mais s'oxydant avec la plus grande rapidité à l'air et se transformant en acide acétique $CH^3.COOH$.

Produite par l'action oxydante de $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$ sur l'alcool. — Parmi les propriétés générales des corps à fonction aldéhydique, citons seulement : 1° réduction des oxydes métalliques et particulièrement de l'azotate d'argent ammoniacal avec dépôt brillant d'Ag (argenture); 2° production d'une coloration rouge au contact de la *fuchsine sulfonée* (réactif de BARDY, SCHMIDT, CHAUTARD); contient : solution aqueuse de fuchsine à 1/100e, 1000 cc., bisulfite de soude à 30° B, 20 cc.; ajouter, après décoloration presque complète, 10 cc. de HCl très concentré.

Paraldéhyde, $(C^2H^4O)^3$. — Se forme par polymérisation de l'aldéhyde, au contact d'une trace d'acide. — Corps solide, blanc, à odeur et saveur spéciales peu agréables, fusible à 12°, soluble dans 10 parties d'eau froide, moins soluble à chaud, plus soluble dans l'alcool et l'éther.

Employée comme hypnotique non analgésique, antitétanique, mais irrite le tube digestif; éliminée en grande partie par les poumons.

Sulfoparaldéhyde, $(C^2H^4S)^3$. — Sous l'influence de H^2S, l'aldéhyde en solution aqueuse se transforme en *sulfaldéhyde*, C^2H^4S, liquide huileux, à odeur infecte, que les acides transforment en sulfoparaldéhyde solide $(C^2H^4S)^3$, corps solide, mélange de deux isomères, l'un α fusible à 101°, l'autre β fusible à 125°, très peu soluble dans l'eau.

Action hypnotique trois fois plus grande que celle de la paraldéhyde (LUIGINI); éliminé en nature par les urines.

Chloral, *aldéhyde trichlorée*, $CCl^3.CHO$. — Résulte de l'action de Cl sur l'alcool absolu.

Liquide incolore, très fluide, gras au toucher, d'odeur

spéciale irritante, de saveur grasse et caustique; $D = 1,502$; volatil entre 94°,4 et 99°,6, sans action sur AzO^3Ag.

Au contact de l'eau, se transforme en **hydrate de chloral**, $CCl^3.CHO,H^2O$, blanc, cristallisé, à odeur caractéristique suffocante, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible à 57°, volatil à 120° et déjà à la température ordinaire. Brûle avec flamme bordée de vert et donne HCl libre. Dédoublé par les alcalis en chloroforme et formiate (p. 198). La solution étendue, additionnée d'une goutte de $(AzH^4)^2S$, prend une teinte jaune, puis orange vif avec fluorescence, et donne un dépôt final brun, avec odeur désagréable spéciale. Garde les propriétés réductrices des aldéhydes et, par oxydation, se transforme en acide trichloracétique, $C^2Cl^3O^2H$.

Au contact de l'alcool, donne l'**alcool-chloral**, $CCl^3.CHO, C^2H^6O$, corps solide, blanc, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, fusible à 56-57°, volatil à 115-116°, coloré en brun par SO^4H^2.

L'hydrate de chloral jouit de propriétés hypnotiques qui le font employer fréquemment en médecine (sirop de chloral). Ses caractères de pureté sont les suivants : pas d'odeur irritante ni d'action sur les yeux, pas de coloration jaune; solution aqueuse complète, sans gouttelettes huileuses surnageantes, neutre au tournesol, non troublée par AzO^3Ag.

Le chloral hydraté procure le sommeil, mais n'amène pas l'anesthésie, à moins de dose exagérée (LIEBREICH); il n'agit donc pas comme la chloroformisation la plus lente qu'on puisse imaginer (RICHARDSON), mais par une action qui lui est propre (BOUCHUT); il est éliminé d'ailleurs en nature par les urines (Mlle TOMASZEWICK), mais surtout sous la forme d'**acide urochloralique**, $C^7H^{12}Cl^2O^6$, corps solide, très soluble dans l'eau et l'alcool, déviant à gauche le plan de polarisation et réduisant les solutions potassiques d'oxydes (Cu^{II}, Bi^{III}) (MUSCULUS et V. MEHRING). L'action hypnotique du chloral n'est donc pas due, ainsi qu'on l'a cru longtemps, à son dédoublement, dans le sang alcalin, en chloroforme et formiate.

L'alcool-chloral a été essayé également comme hypnotique, mais a cédé le pas à l'hydrate correspondant qui l'emporte d'ailleurs sur tous les dérivés qu'on en a pu faire : **chloralformamide, chloraluréthane** ou ural, etc.

Chloralose (Voir p. 237).

ALCOOL PROPYLIQUE : C^3H^8O.

L'alcool normal, $CH^3.CH^2.CH^2OH$, fait partie du *fuïsel oel*. Soluble dans l'alcool, l'éther, mais non dans CS^2. A l'alcool secondaire, $CH^3.CHOH.CH^3$, se rattache, par oxydation, une aldéhyde d'un genre spécial, la première du groupe des *Acétones*.

Acétone, $CH^3.CO.CH^3$. — Existe dans les produits de la distillation sèche du bois et dans l'alcool méthylique commercial; se forme par la distillation sèche de l'acétate de calcium :

$$\underset{\text{Acétate de calcium}}{(CH^3.COO)^2Ca} = \underset{\text{Carbon. de chaux}}{CO^3Ca} + \underset{\text{Acétone}}{CH^3.CO.CH^3}.$$

Liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable (vinaigre radical, p. 245), neutre, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; volatil à 56°-56°3, combustible. Réduit le nitrate d'argent ammoniacal, colore en rouge la fuchsine sulfonée p. 209), et donne la réaction de l'iodoforme comme l'alcool, mais se distingue de ce dernier en ce qu'elle la donne encore quand on remplace KHO par l'ammoniaque (SCHWICHNER).

L'acétone prend quelquefois naissance dans l'urine des diabétiques à laquelle elle communique alors son odeur caractéristique (**acétonurie**); on l'a trouvée aussi dans cette excrétion, chez des cancéreux.

L'acétone urinaire peut provenir des acides lactique, oxybutyrique (p. 259), acétique produits dans l'économie, de l'éther éthyldiacétique (p. 246) qui existe souvent dans les urines diabétiques et leur donne la propriété de se colorer en rouge par addition de $FeCl^3$; cette réac-

tion se montre fréquemment dans les urines de buveurs. Elle se forme chez les diabétiques même avec un régime exclusif de viande, et augmente quand on change le régime mixte en alimentation de viande pure, ce qui permettrait de l'envisager encore comme un produit de désassimilation des matières albuminoïdes.

ALCOOL BUTYLIQUE, $C^4H^{10}O$. — Existe dans l'huile de grains ou *fuïsel oel;* on a parlé de la formation des deux isomères sous l'action distincte de deux ferments alcooliques (recherches d'ORDONNEAU, p. 202).

Le **butylchloral** hydraté, $CCl^3.C^2H^4.CHO,H^2O$, s'est montré actif contre la névralgie faciale et frontale (5e paire) ; hypnotique supérieur au chloral.

ALCOOL AMYLIQUE : $C^5H^{12}O$.

L'alcool iso-amylique, $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2OH$, constitue la majeure partie du *fuïsel oel,* dont on l'extrait par la distillation fractionnée.

Liquide incolore, d'une odeur spéciale désagréable qui entête et serre la poitrine, d'une saveur âcre et brûlante, très mobile et réfringent; $D = 0,811$; volatil à 129-132°, solidifié à 20°; à peu près insoluble dans l'eau qu'il surnage, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, CS^2 ; mélange d'alcool lévogyre volatil à 129°, et d'alcool inactif volatil à 131-132° (PASTEUR). Réduit énergiquement MnO^4K; développe une coloration rouge intense par son mélange avec l'aniline rectifiée et l'acide chlorhydrique.

Nitrite d'amyle, $AzO^2.C^5H^{11}$. — Aussi dangereux à manier que les dérivés nitrés alcooliques en général.

Liquide incolore, volatil à 99°, employé en inhalations (ampoules Boissy de 0gr,20) contre l'angine de poitrine, le mal de théâtre, l'hystéro-épilepsie, l'asphyxie chloroformique ; produit la dilatation des vaisseaux, diminue la pression sanguine, augmente de force et de fréquence les contractions cardiaques. Malheureusement, comme

d'ailleurs les dérivés nitrés, le nitrite d'amyle détruit les globules sanguins avec transformation de la matière colorante en méthémoglobine.

L'Oxalate neutre d'amyle, $C^2O^4(C^5H^{11})^2$, et l'oxalate acide sont des liquides huileux *à odeur de punaise*. Les éthers amyliques, **Acétate d'amyle**, $C^2H^3O^2.C^5H^{11}$, *à odeur de poire;* **Butyrate d'amyle**, $C^4H^7O^2.C^5H^{11}$, *à odeur d'ananas*, et **Valérianate d'amyle**, $C^5H^9O^2.C^5H^{11}$, *à odeur de fraise*, sont employés en grande quantité comme parfums, dans l'industrie, pour la fabrication des **essences artificielles de fruits** qui servent dans la confiserie. Il suffit de quantités extrêmement minimes, pour aromatiser très agréablement bonbons et liqueurs ; dans ces conditions, les éthers ne peuvent avoir aucun effet nuisible sur l'économie, à la condition expresse qu'ils aient été purifiés convenablement.

Action physiologique de l'alcool amylique. — L'alcool amylique, en solution au 1/100e dans de l'alcool éthylique pur, produit une excitation initiale suivie d'un anéantissement complet des facultés intellectuelles ; l'ivresse est atteinte avec des doses vingt fois plus faibles que celles de l'eau-de-vie de vin; au réveil, l'intelligence reste obnubilée, avec céphalalgie de la région temporale qui peut persister 48 heures. L'usage prolongé de l'alcool amylique dilué tel qu'il existe dans les eaux-de-vie de grains non rectifiées amène peu à peu un état d'abrutissement bien caractéristique chez les populations des régions boréales (Laponie), avec exagération des instincts brutaux. Il arrive que l'estomac se révolte, surtout les premières fois qu'on le soumet à ce régime des boissons alcooliques de basse qualité; des vomissements surviennent, et, à la surface des liquides rejetés, on peut trouver de petites gouttelettes d'aspect huileux qui, isolées et caractérisées, sont constituées par de

l'alcool amylique; l'estomac a laissé pénétrer l'alcool éthylique dans le torrent circulatoire, mais a retenu l'alcool supérieur non dialysable qui, s'il n'est évacué par les vomituritions, est absorbé d'une façon très lente, ce qui explique les effets persistants de ce genre particulier d'ivresse.

Il est donc absolument nécessaire de n'employer, dans la fabrication des eaux-de-vie destinées à la consommation et pour le vinage des vins, que des alcools soigneusement rectifiés; et, plus simplement, on ne devrait livrer au commerce que des alcools purs tels que peut seule les donner, dans les conditions sociales du moment, une rectification effectuée sous le contrôle unique et uniforme de l'État. Il faut surtout se défier de ces boissons alcooliques très parfumées, telles que le rhum, l'absinthe, l'anisette, les vins aromatisés (vermouth, etc.), dont le bouquet très relevé permet aux fabricants de n'employer trop souvent que des alcools dont le mauvais goût se trouve sûrement masqué.

Voici d'ailleurs quelques chiffres qui donnent les doses toxiques des alcools de fermentation et de leurs dérivés, par kilogramme d'animal, d'après Riche (*Étude sur l'alcoolisme, l'absinthisme*, etc., *J. de Ph. et Ch.*, 1888, 1889, *passim*) :

	DOSE TOXIQUE PAR KILOGR. D'ANIMAL.	
	A l'état pur.	en dilution.
	gr.	
Alcool éthylique	8,00	7,75
Aldéhyde acétique	»	1,0 à 1,25
Alcool propylique	3,90	3,75
Alcool butylique	2,00	1,25
Alcool amylique	1,70	1,5 à 1,10

C'est donc bien l'alcool amylique qui est le plus nuisible de tous.

La liste suivante contient les principaux produits

alcooliques non rectifiés, classés dans l'ordre de nocuité croissante : alcools et eaux-de-vie de vin, — eaux-de-vie de poiré, — eaux-de-vie de marcs de raisin et de cidre, — alcool et eaux-de-vie de grains, — alcools et eaux-de vie de betteraves et de mélasses de betteraves, — alcools et eaux-de-vie de pommes de terre.

De tout ce qui précède, résulte la nécessité absolue, pour le chimiste et l'hygiéniste, de pouvoir caractériser la présence de l'alcool amylique dans un liquide alcoolique et, d'une façon plus générale, d'apprécier le degré de pureté d'un alcool. Les procédés assez nombreux qui ont été proposés se ramènent, en somme, aux trois méthodes suivantes dont nous ne donnerons ici que le principe : 1° Détermination de la rapidité plus ou moins grande de décoloration du permanganate de potassium mélangé à l'alcool (procédé de CAZENEUVE, de BARBET, employé officiellement en Suisse); 2° détermination de l'augmentation de volume du chloroforme agité avec l'alcool ramené à 30° et acidulé par l'acide sulfurique (procédé ROSE employé en Allemagne); 3° extraction des alcools butylique et amylique par CS^2 (BARDY) ou CCl^3H, et action, sur le résidu de l'évaporation du véhicule, de l'aniline (10 gouttes) et de HCl (2 à 3 gouttes) qui développent, avec l'alcool amylique, une coloration rouge sensible avec 0,001 (JORISSEN).

L'alcool amylique tertiaire, $C^4H^{11}.COH$, est un liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique, de saveur fraîche camphrée et menthée, volatil à 100°, soluble dans 8 d'eau, très soluble dans l'alcool.

Hypnotique précieux, intermédiaire comme activité entre le chloral et la paraldéhyde, et sans action sur la respiration et la circulation.

ALCOOL CAPRYLIQUE, $C^8H^{18}O$. — Se trouve aussi dans le *fuïsel oel;* ses éthers possèdent des odeurs très agréables qui les font employer dans la fabrication des *essences de fruits artificielles.*

ALCOOL CÉTYLIQUE, éthal, $C^{16}H^{34}O$. — Solide, fusible à + 50°, insoluble dans l'eau; à l'état d'éther, constitue le

Spermaceti, blanc de baleine, palmitate de cétyle,

$C^{16}H^{31}O.O.C^{16}H^{33}$, cristallisé en lamelles nacrées, fusibles à 49°, qui est la partie concrète d'une huile qui remplit les sinus craniens de certains cétacés.

Les **alcools des cires** appartenant à cette série sont tous solides.

La **cire d'abeilles**, brute ou blanchie, fusible entre 62 et 68°, de D = 0,962 à 0,9675, est un mélange de 7 à 9 p. 100 d'*acide cérotique*, $C^{27}H^{54}O^{2}$, soluble dans l'alcool bouillant, qui n'existerait pas cependant dans la cire de Ceylan, avec 70 à 90 p. 100 de *myricine* ou palmitate de myricyle, $C^{16}H^{31}$ O.O. $C^{15}H^{31}$, insoluble dans l'alcool chaud. Elle est falsifiée ou remplacée souvent par la **cire de Chine** végétale (cérotate de céryle, $C^{27}H^{53}O.O.C^{27}H^{55}$), **la cire de Carnauba**, également végétale (contient l'alcool myricique, $C^{15}H^{32}O$), et enfin le **suif du Japon**, encore végétal, très employé aujourd'hui en pharmacie, et constitué par la palmitine (p. 250); il est blanc, à odeur un peu rance, plus mou et cependant plus friable que la cire d'abeilles, fusible à 40-42°.

ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

(SÉRIE ALLYLIQUE)

Formule générale, $C^{n}H^{2n-1}.OH$ ou $C^{n}H^{2n}O$. Le seul terme connu de la série, l'alcool allylique, $C^{3}H^{6}O = CH^{2} : CH.CH^{2}OH$, nous intéresse seulement par quelques-uns de ses dérivés.

Aldéhyde allylique, acroléine, $C^{3}H^{4}O = CH^{2} : CH.CHO$, liquide incolore, à odeur irritante caractéristique, volatil à 52°,4, qui résulte de la déshydratation de la glycérine libre ou à l'état de principe gras.

Sulfure d'allyle, $(C^{3}H^{5})^{2}S$. — Liquide incolore, huileux, plus léger que l'eau, dans laquelle il est peu soluble, à odeur irritante et alliacée, volatil à 140°.

L'essence d'ail renferme un mélange de *mono, di, tri, tétrasulfure d'allyle*, séparables par distillation fractionnée dans le vide.

Sulfocyanate d'allyle, $AzCS.C^{3}H^{5}$, produit de synthèse qui se transforme rapidement, à chaud, en son isomère, l'**isosulfocyanate d'allyle**, $SCAz.C^{3}H^{5}$, sénévol naturel,

essence de moutarde, liquide incolore, huileux, à odeur caractéristique irritante, provoquant le larmoiement, et saveur brûlante, de D = 1,028 à 0°, volatil à 150°,7, qui brunit à l'air.

Révulsif énergique, donne à la moutarde comestible ses propriétés condimentaires et digestives.

La moutarde noire seule contient un glucoside, le **myronate de potassium** qui, sous l'influence d'une diastase, la *myrosine* des moutardes noire et blanche, se dédouble, en présence de l'eau, en glucose, essence de moutarde et bisulfate de potassium :

$$\underset{\text{Myronate de potassium}}{C^{10}H^{18}AzS^2O^{10}K} = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Essence}}{SCAz.C^3H^5} + \underset{\text{Bisulfate}}{SO^4KH}.$$

Le rendement en essence est de 0,8 p. 100 de moutarde. C'est à cette réaction qu'est dû l'usage de la farine de moutarde comme révulsif (sinapismes, bains de pieds sinapisés) et comme condiment. Il importe, dans l'emploi comme rubéfiant, de laisser d'abord la réaction formulée précédemment se produire au contact de l'eau tiède, une température trop élevée détruisant la myrosine et annihilant son action. Les acides organiques, le vinaigre par exemple, excipient ordinaire de la moutarde comestible, paralysent aussi l'action de la myrosine quand ils sont un peu concentrés ; ceci explique pourquoi la moutarde dite de Dijon, fabriquée avec un vinaigre très fort qui paralyse momentanément la diastase, a peu d'odeur, mais devient très active et extrêmement irritante quand la dilution dans la salive atténue le vinaigre et restitue à la myrosine toutes ses propriétés.

L'homologue supérieur de l'acroléine est l'**aldéhyde crotonique**, $C^4H^6O = CH^2 : CH.CH^2.CHO$, qui n'existe pas dans l'huile de croton (p. 251), et de laquelle dérive

le **croton-chloral**, aldéhyde crotonique trichlorée,

$C^4H^3Cl^3O$, que l'on a essayé, mais sans grand succès, comme succédané du chloral ordinaire.

ALCOOLS DIATOMIQUES (GLYCOLS)

Formule générale $C^n H^{2n} (OH)^2$ ou $C^n H^{2n+2}O^2$; ils possèdent donc deux fois les propriétés générales des alcools et renferment deux caractéristiques alcooliques identiques ou différentes, primaire, secondaire ou tertiaire.

La fermentation alcoolique donne naissance, à côté des alcools monoatomiques et triatomique (glycérine), au moins à un alcool diatomique, l'**isobutylglycol**, $C^4 H^8 (OH)^2$, dont HENNINGER a retiré 6 grammes de 50 litres de Bordeaux, et plus tard, avec SANSON, en a trouvé 308 grammes par 100 kil. de sucre fermenté.

ALCOOLS TRIATOMIQUES (GLYCÉRINES)

Formule générale $C^n H^{2n-1} (OH)^3$ ou $C^n H^{2n+2}O^3$; possèdent trois fois les propriétés générales des alcools et renferment trois caractéristiques alcooliques, primaire, secondaire ou tertiaire.

Nous intéresse seule, la *propylglycérine*, glycérine ordinaire.

GLYCÉRINE, $C^3 H^8 O^3 = C H^2OH.CHOH.CH^2OH$.

Très répandue dans la nature sous la forme de glycérides ou principes gras, véritables éthers de la glycérine dont les principaux, *palmitine*, *stéarine* et *oléine*, sont contenus à l'état de mélanges dans les corps gras (p. 250). Soumis à l'action de l'eau dans certaines conditions, ces éthers se dédoublent en 3 molécules d'acide gras et en glycérine. Ce dédoublement, effectué sous l'influence des bases, a reçu le nom de *saponification*, les savons étant constitués par le mélange des sels des acides gras, palmitique, stéarique et oléique (p. 253).

On prépare la glycérine officinale, très pure et bien neutre (glycérine anglaise), en saponifiant les corps gras par la vapeur d'eau surchauffée vers 300° :

$$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3 + 3H^2O = C^3H^5(OH)^3 + 3C^{18}H^{35}O.OH.$$

Tristéarine — Eau — Glycérine — Acide stéarique

Glycérine et corps gras distillent; la solution aqueuse de glycérine, séparée de l'acide gras solide, est concentrée par évaporation dans le vide.

Rappelons que la glycérine est l'un des termes constants de la fermentation alcoolique des sucres et se trouve dans le vin (4,3 à 7,4 p. 1000 d'après PASTEUR).

La glycérine anhydre (perd eau à 180° dans courant d'air) est un liquide neutre, incolore, inodore, sirupeux, cristallisable au-dessous de 0° seulement, de saveur chaude et sucrée, hygrométrique, soluble en toute proportion dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole et le chloroforme. Distille sans décomposition à 290°, sous la pression normale, quand elle est pure, tandis qu'en présence des acides minéraux elle passe entre 275° et 290° en donnant de l'acroléine qui lui communique des propriétés irritantes. Brûle dans l'air, à 150°, avec flamme bleu clair. Déshydratée à chaud par Ph^2O^5 ou SO^4KH, elle se transforme complètement en acroléine :

$$C^3H^5(OH)^3 = 2H^2O + C^3H^4O.$$

Glycérine — Acroléine

Maintient en dissolution les oxydes métalliques précipités par les alcalis et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique (recherche de la falsification par la glucose).

Jouit de propriétés dissolvantes analogues à celles de l'alcool faible; dissout les extraits aqueux, mais non les extraits résineux et les résines; ces solutions sont employées en embrocations dont l'excès est enlevé par un simple lavage à l'eau.

La glycérine pure (principe doux des huiles) est très employée dans le pansement des plaies (glycérine boriquée, iodoformée) et entre dans le glycérolé d'amidon, et celui de savon; ses propriétés antiseptiques la font

utiliser pour la conservation des préparations anatomiques. Elle a été prescrite à l'intérieur dans le diabète sucré.

La glycérine pure, ingérée, est rapidement absorbée et brûlée dans l'économie; elle n'apparaît dans l'urine que lorsque la dose ingérée en une fois est supérieure à 20 gr., et produit alors une irritation du rein et de la vessie. A petites doses, elle se comporte comme un reconstituant et favorise l'assimilation et la nutrition; à haute dose, elle devient toxique et tue quand elle est prise au chiffre de 8 gr. par kilogr. d'animal, avec lésions rénales analogues à celles de l'alcoolisme aigu, mais plus graves, et production d'hématurie; d'ailleurs son injection hypodermique ou dans le sang est suivie d'hémoglobinurie. La glycérine est donc loin d'être une substance inerte. Elle est laxative, par le bas, à la dose de 15 à 30 grammes.

La glycérine renfermant 3 OH alcooliques peut former trois sortes d'éthers par substitution de 1, 2 ou 3 radicaux d'acides aux H de ces oxhydriles.

Au contact de l'acide métaphosphorique, elle se transforme en acide glycérophosphorique :

$$C^3H^5(OH)^3 + PhO^3H = \underset{\text{Acide phosphoglycérique}}{C^3H^5(OH)^2.O.PhO(OH)^2}.$$

Cet **acide phosphoglycérique** intéresse le physiologiste par la présence de l'un de ses dérivés complexes, la lécithine, dans le cerveau et le jaune d'œuf (p. 273), et par l'emploi à l'intérieur ou en injection hypodermique, de ses sels de soude, de chaux ou de magnésie, facilement assimilables, dans la médication phosphatique reconstituante (BRUEL, ROBIN).

Nitroglycérine, $C^3H^5(AzO^2)^3O^3$. — Éther trinitrique de la glycérine; huile inodore, jaunâtre, de saveur douceâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; $D = 1,60$; se décompose à 160°, et explode à 257° ou sous l'influence

du choc; elle peut brûler cependant lentement, toujours quand elle est en solution alcoolique.

Très vénéneuse, l'inhalation de ses vapeurs provoque de violentes migraines; et cependant elle a été employée à dose très faible, de 1 à 1/5 de milligramme, à l'intérieur, dans le traitement des affections nerveuses; par son action sur les nerfs vaso-moteurs, c'est un médicament excitateur et régulateur de la circulation des petits vaisseaux (JUMONT). La toxicité de la nitroglycérine pure a été contestée; d'après BRUEL, elle altérerait le sang avec mise en liberté de méthémoglobine (sang de couleur chocolat, comme par le nitrite d'amyle et la nitrobenzine).

Glycérides, principes gras, corps gras, (p. 250).

ALCOOLS HEXATOMIQUES

Des cinq corps isomères connus, $C^6H^{14}O^6$, et fonctionnant comme alcools hexatomiques saturés, la mannite intéresse seule le médecin.

Mannite, $C^6H^{14}O^6 = C^6H^8(OH)^6$. — Constitue la partie cristallisable, la plus abondante (52 p. 100), de la manne, suc concret récolté en Sicile sur les frênes, d'où on la retire par solution et cristallisation dans l'alcool; — existe dans un grand nombre de végétaux: olives non mûres, figues, champignons (20 p. 100 dans l'*agaricus integer*), etc.; — prend naissance dans la fermentation visqueuse des sucres, sirops filants (51,5 de mannite pour 100 de sucre), et se développe pendant la vinification, sous une influence bacillaire mal connue (vins tournés, PORTES), aidée par l'intervention d'une température trop élevée (vins d'Algérie fermentés à 50°, ROOS); — résulte de l'hydrogénation de la glucose, de la lévulose, de la mannitose.

Prismes ou aiguilles blanches, solubles dans l'eau et l'alcool bouillant; saveur faiblement sucrée; D = 1,52; sans action bien nette sur la lumière polarisée. Transformée par les oxydants faibles (AzO^3H étendu) en une glucose, la *man-*

nitose, et par les oxydants énergiques (AzO^3H concentré) en acide oxalique. Au contact du tissu du testicule ou des amygdales, sa solution aqueuse se transforme, par déshydrogénation, en une glucose fermentescible et réduisant CuO, qui paraît être la lévulose.

La mannite est utilisée comme laxatif, surtout chez les enfants; on emploie d'ordinaire la manne entière qui est plus active et doit cette activité à la partie incristallisable, laquelle, pour 100 de manne, renferme 20 à 30 de dextrine, 7,05 de sucre réducteur et 4,25 de sucre non réducteur.

HYDRATES DE CARBONE

(MATIÈRES AMYLACÉES ET SUCRÉES)

Corps ternaires, neutres, non azotés, contenant H et O juste en proportion égale à celle qui existe dans l'eau, de sorte que l'on pourrait les représenter par la formule commune $C^n(H^2O)^m$, mais se rattachant, par la constitution de leur molécule, à la mannite $C^6H^{14}O^6$.

On peut distribuer les hydrocarbonés en trois groupes : — 1° les **Glucoses**, $C^6H^{12}O^6$, correspondant à la première aldéhyde de la mannite, $CH^2OH.(CHOH)^4.CHO$: *glucose*, *lévulose*, *galactose*, *mannitose*, *arabinose*, *sorbine* et *encalyne*; — 2° les **amyloses**, $(C^6H^{10}O^5)^n$, qui représentent un certain nombre de molécules de glucose moins autant de molécules d'eau et qui, par hydratation, engendrent des glucoses ou des saccharoses : *cellulose*, *tunicine*, *amidon*, *dextrine*, *inuline*, *glycogène*, auxquels on doit rattacher les *gommes*, les *mucilages*, la *lichénine* et les *matières pectiques*; — 3° les **saccharoses**, $C^{12}H^{22}O^{11}$, anhydrides glucosiques ($2\,C^6H^{12}O^6$-H^2O) qui, par hydratation, régénèrent des glucoses : *saccharose vraie*, *lactose*, *maltose*, *mélitose*, *mélézitose*, *tréhalose*, *synanthrose*.

Nous étudierons successivement les amyloses, les glucoses et les saccharoses.

I. AMYLOSES.

CELLULOSE, $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Forme les parois des jeunes cellules végétales, et, incrustée de sels calcaires, les fibres ligneuses. Presque pure dans la moelle de sureau, le coton, le papier, le vieux linge. On la purifie en l'épuisant successivement par la potasse faible, l'acide acétique étendu, l'eau de Cl, l'eau, l'alcool, l'éther.

Substance solide, blanche, de $D = 1{,}525$, insoluble dans les dissolvants neutres, les acides et les bases étendues, soluble seulement dans la liqueur de Schweitzer (solution ammoniacale de la base $CuO.2AzH^3,4aq$) et reprécipitée par l'eau, l'alcool, les acides et les solutions salines neutres. Imbibée d'une solution aqueuse d'indol, puis trempée dans SO^4H^2 au 1/3, prend une belle coloration rose caractéristique de la *lignose*.

Décomposée par la distillation sèche (voir : esprit de bois p. 197, et acide pyroligneux p. 243); transformée par AzO^3H concentré et chaud, ainsi que par la fusion potassique, en acide oxalique ; détruite et désagrégée par les acides minéraux à chaud, PhO^4H^3, HCl, et même $C^2O^4H^2$.

Par une ébullition prolongée avec SO^4H^2 à 5 p. 100, à 130°, la cellulose s'hydrate et se transforme en glucose.

Le papier trempé dans SO^4H^2, lavé soigneusement et séché, se transforme en **parchemin végétal**, plus raide, plus compact et plus résistant, assoupli au contact de l'eau et employé comme paroi de dialyse. Ce parchemin, que l'on prépare aussi par immersion dans $ZnCl^2$ et même dans AzO^3H (renforcement des pointes de filtres), est recouvert d'une couche agglutinée d'*hydrocellulose*, $C^{12}H^{22}O^{11}$, que l'eau gonfle et que l'iode colore en bleu.

Au contact d'un mélange bien refroidi de SO^4H^2 et d'AzO^3H, le coton cardé se transforme en **pyroxiline** ou **fulmicoton** qui, lavé à grande eau et séché, ressemble au produit primitif devenu seulement un peu rude au toucher, mais est très inflammable, combustible sans résidu, et électrisable par le frottement. Le fulmicoton représente le coton dont plusieurs H des oxhydriles sont remplacés par autant de radicaux AzO^2 ; il constitue un éther polynitreux de la cellulose. Suivant les proportions d'acides, on obtient ou bien un *fulmicoton balistique*, cellulose trinitrée, $C^6H^7(AzO^2)^3O^5$, qui brûle

instantanément et sans résidu, et ne se dissout ni dans l'alcool éthéré, ni dans l'éther acétique, ou le *coton poudre photographique* moins nitré, mélange de $C^{12}H^{16}(AzO^2)^4O^{10}$ et $C^{12}H^{15}$-$(AzO^2)^5O^{10}$, plus lentement et moins complètement combustible, et soluble dans l'alcool éthéré et l'éther acétique. Le fulmicoton chauffé avec une solution de SO^4Fe dégage AzO et régénère la cellulose.

Collodion. — C'est le nom de la solution de fulmicoton dans l'alcool éthéré, que l'on emploie en médecine, additionnée d'un peu d'huile de ricin pour donner plus de souplesse à la pellicule mince, adhésive et très résistante que laisse une couche de collodion appliquée sur les tissus (épiderme artificiel, taffetas Marinier, collodion hémostatique au perchlorure de fer).

Celluloïde. — Masse solide semblable à la corne blonde, à odeur camphrée, très inflammable, pâteuse à 80°, malléable à 125°, obtenue par trituration en présence d'un peu d'alcool d'un mélange de camphre et de fulmicoton. Soluble dans l'alcool éthéré, dans SO^4H^2; sert à de multiples usages, en particulier à faire en imitation d'ivoire, de corne ou d'écaille, des manches d'instruments de chirurgie, des dentiers, des cols et manchettes, etc.

Valeur alimentaire de la cellulose. — Sous l'influence du *bacillus amylobacter* de Trécul, fort ressemblant sinon identique au vibrion butyrique, les variétés jeunes et tendres de cellulose non encore modifiées par subérification, cutification, incrustation ou lignification, s'hydratent et se transforment d'abord en dextrine et glucose qu'on trouve dans le liquide de la panse des ruminants; de là le rôle alimentaire des fourrages chez les animaux, et de la cellulose jeune (carotte, salade, salsifis, choux, etc.) chez l'homme. Chez les animaux, en dissolvant l'enveloppe celluleuse des grains, le bacille *met à nu* les éléments amylacés que l'on trouve gonflés avec leur forme primitive, et favorise ainsi l'action digestive des liquides de l'estomac et de l'intestin.

Usage médicaux du coton. — On emploie des quantités considérables de **coton hydrophile** stérilisé à chaud, comme absorbant chirurgical; ce coton, débarrassé d'une graisse naturelle et posé à la surface de l'eau, tombe au fond instantanément; égoutté sans expression, il doit retenir au moins 18 fois son poids d'eau. Il ne doit pas laisser plus de 1,50 p. 100 de cendres, et ne contenir, comme sels, que des traces de carbonates, chlorures et sulfates de K et Ca. Dans les pansements antiseptiques, on se sert de coton boriqué, salicylé, phéniqué, iodoformé, au sublimé, etc., à la fois comme isolant de l'air extérieur et de ses germes et comme absorbant.

Amidon, $nC^6H^{10}O^5$.

Très répandu dans le règne végétal; on utilise surtout, pour l'alimentation : la racine de manioc, les tubercules de pommes de terre, patates, ignames, arrowroot, la moelle des palmiers, les fruits du châtaignier, les semences des légumineuses et des céréales.

La matière amylacée extraite des céréales, des légumineuses et des hypocastanées porte plus spécialement le nom d'**amidon**; on donne celui de **fécule** à l'amidon des tubercules, racines et tiges des palmiers.

Poudre blanche inodore, plus ou moins douce au toucher, formée de globules de forme et de grosseur variables, à structure organique (hile et couches concentriques); leur forme est sphérique (blé), ovoïde (fécule), polyédrique (riz), et leur diamètre varie de 2 à 185 μ. A la lumière polarisée, ils montrent une croix noire. Les couches extérieures paraissent les plus anciennes et sont les plus dures; les grains d'amidon cru, longuement digérés à 35° dans de la salive, gardent leur forme et leur grosseur; la partie centrale seule, plus tendre,

est dissoute, la périphérie ne se dissolvant que par une digestion prolongée à 55°.

L'amidon est très hygroscopique et insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther. Au contact de l'eau à 55-70°, il augmente de 25 à 30 fois son volume primitif et se désagrège sans se dissoudre, en donnant une masse gélatiniforme et demi-transparente d'*empois* qui fermente en présence de la craie, s'aigrit et donne de l'acide butyrique avec un peu d'alcool, d'acide acétique et succinique. Par l'ébullition avec 200 parties d'eau, il donne une pseudo-solution louche qui traverse le filtre et qui, refroidie, se colore en bleu intense par l'eau iodée. Le liquide bleu est décoloré par la chaleur; traité par $CaCl^2$, il donne un précipité d'*iodure d'amidon*, amidon teint par l'iode.

L'iodure d'amidon en sirop ou tablettes a été proposé comme succédané de l'huile de foie de morue en tant que médicament iodique.

L'amidon est intégralement dissous par les solutions de $ZnCl^2$ neutre de D=1,43 à 1,45, à chaud par l'acide acétique, l'acide benzoïque et l'acide salicylique; les solutions dévient à droite la lumière polarisée : $\alpha[D] = + 206°,8$. Elles renferment l'**amidon soluble**, $C^{24}H^{40}O^{20}$, $3H^2O$, que l'on obtient encore en chauffant l'amidon ordinaire à 190° au contact de la glycérine, et précipitant par l'alcool; il est toujours coloré en bleu par l'iode et précipité de ses solutions par l'alcool, la baryte, le tannin. L'amidon soluble est utilisé dans l'apprêt des étoffes.

L'acide azotique froid transforme l'amidon en amidon nitré ou **xyloïdine.**

Saccharification de l'amidon. — La transformation de l'amidon en corps sucrés s'effectue sous l'influence des acides ou des diastases, et, dans les deux cas, les résultats diffèrent complètement au point de vue de la nature des sucres formés :

1° *Saccharification par les acides.* — L'amidon délayé dans l'eau acidulée par un acide quelconque, minéral (SO^4H^2, HCl, AzO^3H) ou organique ($C^2O^4H^2$, $C^4H^6O^6$, etc.),

et chauffée par un courant de vapeur, se transforme d'abord en amidon soluble polymère qui se dédouble ensuite en dextrine et glucose :

$$\underset{\text{Amidon soluble}}{C^{24}H^{40}O^{20}} + 3H^2O = \underset{\text{Dextrine}}{C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Glucose}}{3C^6H^{12}O^6}.$$

Par l'action prolongée de l'acide, la dextrine s'hydrate à son tour en grande partie et produit une nouvelle proportion de glucose, de sorte que la teinture d'iode donne successivement une coloration bleue (amidon), puis ensuite rougeâtre (érythro-dextrine) et enfin nulle (achroo-dextrine finale).

2° *Saccharification diastasique.* — L'amidon délayé dans l'eau, mis au contact d'une diastase convenable et porté à une température qui varie, suivant les cas, de 40 à 70°, se dissout encore et se transforme en un mélange de maltose et de dextrine colorable d'abord en rouge par l'iode (érythro-dextrine), puis non coloré (achroo-dextrine).

Agissent comme ferments diastasiques : les diastases saccharigènes animales (salive, pancréas, foie) et végétales (diastases des graines en germination, et particulièrement du malt ou orge germé, *maltase*). La température la plus favorable est de 40° pour les diastases animales, et 63° pour la maltase d'orge.

D'après BOURQUELOT, la saccharification diastasique de l'amidon serait progressive et continue, et consisterait dans la soustraction répétée et successive d'une molécule $C^{12}H^{20}O^{10}$ à la molécule amylacée, ainsi qu'il résulte des formules suivantes :

1re phase : $$n\,\underset{\text{Amidon}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + H^2O = (n\text{-}1)\,\underset{\text{Dextrine}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}};$$

2e — : $$(n\text{-}1)\,C^{12}H^{20}O^{10} + H^2O = (n\text{-}2)\,C^{12}H^{20}O^{10} + C^{12}H^{22}O^{11}.$$

La dégradation moléculaire continuerait jusqu'à ce

que la dextrine formée restât inattaquable par la diastase; à ce moment, le pouvoir réducteur du liquide sur la solution cupro-potassique est de 51 à 52 p. 100 de ce qu'il serait si la saccharification de l'amidon était complète. La réaction s'arrête donc à la phase que traduit la formule suivante :

$$n\,C^{12}H^{20}O^{10} + \frac{n}{2}\,H^{2}O = \frac{n}{2}\,C^{12}H^{20}O^{10} + \frac{n}{2}\,C^{12}H^{22}O^{11}.$$

L'action de la maltose varie beaucoup avec la température, comme si son pouvoir hydratant diminuait sous l'influence d'un excès de chaleur (O'SULLIVAN) :

TEMPÉRATURE (au-dessous de :)	FORMULE DE LA RÉACTION	MALT. °/°	DEXTR. °/°
60°	: $5C^{12}H^{20}O^{10} + 4H^{2}O = 4C^{12}H^{22}O^{11} + 2C^{6}H^{10}O^{5}$	80	20
63°	: 3 — 2 — 2 — 2 —	68	32
64° à 68°	: 3 — 1 — 1 — 4 —	34,5	65,5
68° à 70°	: 6 — 1 — 1 — 10 —	17,4	82,6

L'élévation de la température de saccharification détermine donc une augmentation dans la proportion de dextrine et une diminution dans celle du sucre fermentescible; aussi, dans la fabrication de la bière, prépare-t-on le moût à 63° pour obtenir des bières très alcooliques (*ales*), et à une température plus élevée pour les bières légères de nos pays, bières qui sont en revanche très riches en dextrine encore saccharifiable en grande partie par nos sucs digestifs, et par suite très nutritives et peptogènes.

Dans la pratique, les termes de la saccharification de l'amidon par les acides et les diastases ne sont pas aussi nettement tranchés qu'on l'a dit précédemment, les diastases donnant toujours un peu de glucose, à côté de la maltose prédominante; et dans la saccharification par les acides, la glucose est également accompagnée de maltose qui pourrait même atteindre le chiffre de 34 à 38 p. 100 de glucose (?).

Dextrines. — Les dextrines, substances solubles isomères de l'amidon, répondent à la formule $(C^{6}H^{10}O^{5})^{n}$, et se

forment aux dépens de l'amidon : — 1° par l'action de la chaleur seule (**léiogomme** jaune de la croûte du pain portée à 180°-200°); — 2° par l'action des acides minéraux étendus et chauds (dextrine blanche pulvérulente, **gomméine**); — 3° par l'influence des ferments solubles.

La dextrine blanche est une substance un peu rude au toucher, bien que pulvérulente, à odeur spéciale, très soluble dans l'eau; elle dévie à droite fortement le plan de polarisation ($\alpha[D] = + 218°$) et précipite par l'alcool, l'acétate de plomb ammoniacal, mais non par l'acétate neutre et le tannin.

La solution épaisse sert à gommer les étiquettes et à fairé des bandages dextrinés. Au point de vue de l'action de l'iode et du rôle physiologique, on peut diviser à peu près exactement les dextrines en deux groupes : — 1°) les *érythrodextrines*, colorables en rouge par l'iode, proviennent des premiers temps de la saccharification de l'amidon et sont encore, en partie au moins, assimilables et par suite alimentaires; — 2° les *achroodextrines*, non colorées par l'iode, réfractaires à l'action des diastases et non saccharifiables, ne paraissent plus assimilables.

Glycogène, $(C^6H^{10}O^5)^6,H^2O$.

Le glycogène, amidon animal, a été découvert dans le foie par Cl. Bernard; il est très répandu dans l'organisme, surtout chez l'embryon, abonde dans le placenta, mais n'existe alors ni dans les glandes, ni dans les séreuses; puis, à mesure que le foie augmente de volume et d'activité, le glycogène diminue dans tous les autres organes où il était en forte proportion (50 p. 100 du poumon desséché), de sorte qu'à la naissance on n'en trouve plus en abondance que dans le foie et dans les muscles, comme chez l'individu adulte. On l'a découvert dans les moules et divers mollusques, et même

dans le règne végétal, particulièrement dans certains champignons.

Le glycogène se trouve moins en dissolution, dans l'organisme, que sous forme de granulations solides colorées en rouge par l'iode (réaction microscopique).

On peut extraire le glycogène des muscles et du foie; dans le premier cas on doit prendre les muscles d'un animal reposé, dans le second, le foie d'un animal tué en pleine digestion. On fait macérer 12 heures les tissus frais, dilacérés, dans une solution aqueuse de $C^2Cl^3O^2H$ à 2-4 p. 100, et l'on précipite le filtratum par l'alcool. La proportion maximum de glycogène dans le foie des mammifères est de 10 p. 100, soit 150 gr. environ pour l'homme.

Masse blanche, amorphe, inodore, donnant lentement avec l'eau une solution opalescente, plus soluble dans l'eau acidulée par $C^2H^4O^2$ ou légèrement alcalinisée par la potasse (détruit l'opalescence à chaud), très soluble dans $C^2Cl^3O^2H$ dilué, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse dévie à droite le plan de polarisation ($\alpha[D] = +199°$), se colore en rouge par l'iode, est facilement saccharifiée, comme l'amidon, par les acides dilués et les diastases, en donnant les mêmes produits.

Origine, rôle physiologique du glycogène. — Le foie ne renferme de glycogène en forte proportion qu'au moment de la digestion : en dehors de la digestion, le glycogène se transforme peu à peu, sous l'influence d'un ferment diastasique spécial au tissu hépatique et détruit à 100°, en matière sucrée qui maintient constante la richesse du sang des veines sus-hépatiques en principe réducteur de l'oxyde cuivrique. Il se produit donc dans le foie, pendant l'acte de la digestion, une accumulation de matière glycogène aux dépens des principes alimentaires résorbés par la veine porte, et

particulièrement des sucres; ce qui le prouve, outre le fait même de l'accumulation du glycogène, c'est que le sang des veines sus-hépatiques ne contient pas sensiblement plus de glucose qu'en dehors de la digestion, alors cependant que le sang de la veine porte est riche en produits saccharifiés. Cette rétrogradation des sucres en glycogène consiste en un phénomène de déshydratation qui appartient en propre aux cellules du foie. Puis, quand les actes de la digestion sont terminés, la provision de glycogène du foie subit peu à peu l'influence du ferment diastasique et repasse à l'état de sucre constamment déversé dans le sang de la circulation générale et conduit aux tissus qui, en le comburant, produisent la chaleur et la force nécessaires à l'accomplissement des diverses fonctions.

Les muscles renferment encore, pendant le repos, une quantité notable de glycogène (1,77 p. 100) qui est utilisée sur place pendant le travail. Ce glycogène doit parvenir, en majeure partie, du sucre qui a traversé le foie sans être retenu dans la glande; et tandis que celui du foie constitue une réserve générale qui pare aux besoins de l'ensemble de l'organisme, le glycogène du muscle qui disparaît moins vite que celui du foie dans l'inanition, forme une réserve particulière qui est utilisée dès la mise en activité de la substance musculaire; il semble, d'ailleurs, que les organes inactifs, comme le foie, cèdent leur provision d'amidon aux organes en activité. On tend à admettre que le sucre qui résulte de l'hydratation du glycogène dans l'organisme est constitué uniquement par de la glucose.

En résumé, le glycogène joue, chez les animaux, le rôle de l'amidon pour les végétaux; il est une réserve alimentaire qui est dispensée et détruite ultérieurement, suivant les besoins de l'économie, après sa transforma-

tion en glucose, agent principal de la calorification et de la force.

Gommes et Mucilages, n $C^6H^{10}O^5$.

Les matières gommeuses et mucilagineuses, très répandues dans le règne végétal, se dissolvent ou se gonflent dans l'eau en lui donnant une consistance gommeuse ou mucilagineuse.

Les *gommes* proviennent d'exsudations végétales et sont amorphes, dures et cassantes, transparentes, de couleur jaune clair, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et précipitées de leur solution aqueuse par le sous-acétate de plomb (distinction de la dextrine). La matière gommeuse se produit encore dans la fermentation visqueuse des sucres (45,5 p. 100).

Les *substances mucilagineuses* ne font que se gonfler dans l'eau, même chaude, et donnent des pseudo-solutions visqueuses et filantes.

Les gommes seules, traitées par AzO^3H, donnent de l'*acide mucique*, $C^6H^{10}O^8$; l'ébullition avec SO^4H^2 très étendu les transforme d'abord en dextrine, puis en une substance sucrée, l'*arabinose*, $C^6H^{12}O^6$, dextrogyre et directement fermentescible.

Gomme arabique. — Découle de certains acacias, et est identique à la gomme du Sénégal. La solution dans l'eau froide est lévogyre et précipite par l'alcool; elle est formée d'un mélange des sels de Ca, Mg et K de l'*acide gummique*, $C^{12}H^{22}O^{11}$, très soluble dans l'eau et lévogyre ($\alpha[D] = -98°5$).

La **gomme indigène** (cerisiers, pruniers) est formée d'un mélange de gummates solubles dans l'eau froide (*arabine*) et de métagummates insolubles (*cérasine*).

MATIÈRES MUCILAGINEUSES. — Ce sont : la *bassorine* de la gomme adragante, le *mucilage* des graines de coing, de lin, de salep, la *lichénine* et la *gélose*. Leur ébullition avec les acides étendus donne des matières sucrées.

Mucilage de coings, de lin. — Obtenu en soumettant à l'expression la farine de ces semences bouillie avec de l'eau; c'est une masse visqueuse, qui s'épaissit par le refroidissement.

Lichénine. — Extraite par l'eau bouillante du lichen d'Is-

lande, du *Fucus carragaen;* la solution opaline se prend en gelée par le refroidissement; substance ternaire, blanche, dure, cassante, gonflée par l'eau froide, dissoute dans l'eau bouillante (gelée à froid), insoluble dans l'alcool et l'éther.

La **gélose** de Payen est une variété de lichénine qui provient du *Gehelium corneum* (Java), de la *Phearia lichenoïdes* (Maurice), et de la Mousse de Chine; elle solidifie 500 fois son poids d'eau à l'état de gelée, soit dix fois plus que la gélatine.

La lichénine est insoluble dans les acides et les bases étendues, et non colorée par l'iode; l'ébullition prolongée avec l'eau pure la transforme en une matière gommeuse non gélatiniforme et voisine de la dextrine; au contact des acides minéraux étendus, elle est saccharifiée à l'ébullition; l'acide azotique chaud la transforme en acide oxalique.

Usages. — Les matières gommeuses sont fréquemment utilisées à l'intérieur comme adoucissants : sirop, tablettes et potions de gomme arabique, sirops pectoraux, etc.; les mucilages sont également employés à l'intérieur dans le même but : pâte de lichen, tisane de graine de lin, — et à l'extérieur, comme émollients : cataplasmes de graines de lin, de lichénine. Les lichens sont, en outre, utilisés dans les pays du Nord comme les seuls aliments végétaux qui résistent à la rigueur extrême du climat (Laponie). La gélose sert pour fabriquer des gelées de fruits artificielles (gelée de groseille, de coings, etc.); on l'a même introduite dans des gelées de charcutier. Toutes ces substances, et particulièrement les gommes et les matières pectiques, sous l'influence des sucs digestifs et surtout du suc pancréatique, sont saccharifiées plus ou moins complètement et rendues assimilables et nutritives. Les mucilages eux-mêmes paraissent alimentaires, puisqu'ils disparaissent dans le tube digestif du chien, dans la proportion de 54 à 80 p. 100 (HAUBERT).

Matières pectiques

Substances qui se trouvent dans les fruits et es racines, et dont la composition chimique et le rôle alimentaire les rapprochent beaucoup de l'amidon. Ces composés pectiques sont solubles par eux-mêmes dans l'eau (pectine), ou seulement au contact des alcalis (acide pectique), et précipitent en gelée, dans le premier cas, par addition d'alcool, dans le second, par neutralisation de l'alcali au moyen de HCl. Tous donnent de l'*acide mucique* par ébullition avec l'acide azotique. Leur acidité va en augmentant comme suit : pectose, pectine, acides pectosique, pectique et métapectique.

Les fruits non mûrs et certaines racines (carotte, navet, garance) renferment une substance ternaire, neutre, non azotée, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; c'est la *pectose*, qui devient *pectine* soluble par la maturation ou l'ébullition avec les acides faibles. Les alcalis et la *pectase*, ferment contenu en solution dans les carottes et à l'état insoluble dans les pommes, transforment progressivement la pectine en *acides pectosique, pectique* et *métapectique*.

Ce dernier est identique à l'acide gummique, $C^{12}H^{22}O^{11}$, ce qui, outre la production d'acide mucique par AzO^3H, relie intimement les produits pectiques aux gommes, et par suite aux hydrocarbonés $C^6H^{10}O^5$.

Le ramollissement des légumes par la cuisson et la maturation des fruits proviendraient de la transformation de la pectose insoluble en pectine soluble et assimilable, sous l'influence du ferment *pectase* et des acides végétaux qu'ils renferment. La prise en gelée du jus cuit de certains fruits (groseilles, coings), après refroidissement, serait due à la production d'acides pectique et pectosique gélatineux, par la pectine soluble formée pendant la cuisson, sous l'influence du même ferment *pectase* (fermentation pectique de Frémy).

II. GLUCOSES, $C^6H^{12}O^6$.

Glucose, Dextrose, Sucre de Raisins.

Très répandue dans la nature, la glucose constitue la partie solide et cristallisable du miel, du sucre interverti, du sucre de raisin, et les efflorescences blanches qui recouvrent les fruits desséchés (pruneaux, raisins).

Existe dans l'urine des diabétiques et quelquefois en quantité considérable (600 et 800 grammes en 24 heures), et à l'état de traces seulement dans le sang, la lymphe, le chyle, les liquides amniotique et allantoïque, le tissu du foie, etc.

Se produit dans les réactions de dédoublement des glucosides (p. 242). Préparée industriellement par la saccharification de l'amidon au contact de l'eau et de SO^4H^2 sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée (p. 226). Le liquide saturé de CO^3Ca laisse déposer SO^4Ca ; on décante et on fait cristalliser le liquide réduit en sirop. Les glucoses du commerce renferment toujours une proportion variable de dextrine (p. 229), qui peut atteindre jusqu'à 30 et 40 p. 100; le minimum, qui paraît être aujourd'hui de 10 p. 100 de dextrine, est obtenu par une saccharification de 4 heures à 108°, avec SO^4H^2 à 1 p. 100.

Les glucoses se présentent en masses cristallines blanches ou en sirops très épais et incolores (glucose cristal); elles doivent être neutres; pour peu qu'elles gardent une réaction acide, si légère qu'elle soit, elles peuvent retenir en dissolution de l'arséniate de chaux qui provient des impuretés de l'acide sulfurique employé. Elles introduisent dès lors cet arsenic dans tous les produits alimentaires à la fabrication desquels elles concourent : vins, bières, sirops, confitures, caramels, etc.

Corps solide, blanc, à cristallisation confuse avec 1 aq. qu'elle ne perd qu'à 100° après fusion aqueuse. Soluble dans

4/3 d'eau; trois fois moins soluble que la saccharose et, à concentration égale, 3 fois moins sucrée; peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther; dextrogyre, $\alpha[D] = +52°,5$ environ.

Sous l'influence de la chaleur, elle fond puis se caramélise.

SO^4H^2 concentré et froid ne la brunit pas, à chaud, la carbonise avec dégagement de SO^2. AzO^3H concentré et froid donne du nitroglucose; étendu et à l'ébullition, il la transforme en acides *saccharique*, $C^6H^{10}O^8$, et oxalique, $C^2O^4H^2$. Éthérifiée par les acides organiques (fonction alcool).

Se combine aux bases terreuses pour former des **glucosates** solubles, détruits par l'ébullition; les alcalis la décomposent lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant des produits d'oxydation dits *ulmiques* et bruns.

Fonctionne à l'égard des oxydes métalliques réductibles dans un milieu alcalin, comme une aldéhyde; précipite en un dépôt brillant métallique le nitrate d'argent ammoniacal (argenture du verre), en noir le mélange de potasse et de Bi^2O^3, Cy^2Hg, ou $HgI^2.2IK$, en rouge (Cu^2O) la solution potassique et tartrique de CuO^2H^2 (solution cupro-potassique, liqueur de Barreswill, Fehling, Trommer, etc.), et décolore la solution alcaline bleue d'indigo.

Forme, avec NaCl, une combinaison cristalline $(C^6H^{12}O^6)^2.NaCl.H^2O$ qui peut se déposer, par évaporation des urines diabétiques, en prismes rhomboïdaux souvent très volumineux.

Sous l'influence de ferments de nature diverse, peut subir la fermentation alcoolique (p. 201), la fermentation lactique (p. 255) et la fermentation visqueuse (p. 221). Cette dernière donne naissance à de la *mannite* que la glucose peut encore produire en fixant directement l'hydrogène naissant.

La glucose soluble et dialysable, introduite dans le tube digestif, pénètre directement dans le sang des

veines du système porte; elle est donc immédiatement assimilable et nutritive (voir : Maltose p. 241).

Chloralose (*chloralanhydroglucose*), $C^8H^{11}Cl^3O^6$. — Produit de synthèse, cristallisé en fines aiguilles incolores, fusibles à 184-186°, peu solubles dans l'eau froide (0,6 p. 100), plus solubles à chaud, de saveur très amère.

Se dédouble lentement dans l'organisme en donnant du chloral naissant, d'où son emploi comme hypnotique beaucoup plus actif que l'hydrate de chloral, sans action sur le cœur, ni effet cumulatif de ce dernier; il diminue l'excitabilité de la substance grise du cerveau.

Lévulose.

Constitue la partie non cristallisée et sirupeuse du miel, du sucre de raisin et de fruits, du sucre interverti, où elle est mélangée à une quantité égale de glucose.

Corps solide blanc, cristallisable, très soluble dans l'eau et lévogyre ($\alpha[\text{D}] = -100^\circ$); soluble dans l'alcool à 90° plus que la glucose, insoluble dans l'alcool absolu. Réduit la liqueur cupro-potassique et fermente alcooliquement, mais plus difficilement que la glucose. Transformée par AzO^3H en acides *saccharique* et oxalique. La lévulose serait une acétone (—CO—) et non une aldéhyde (—CHO) comme l'est la glucose.

Sucre interverti.

Mélange à parties égales de glucose ($\alpha[\text{D}] = +52^\circ5$) et de lévulose ($\alpha[\text{D}] = -100^\circ$) qui dévie à gauche de la différence — (100-52°5) et qui existe à l'état naturel dans le miel, le sucre de fruits, ou résulte du dédoublement (**interversion**) de la solution aqueuse et dextrogyre du sucre de cannes, au contact des acides minéraux ou organiques étendus et chauds, ou bien de certaines diastases (zymase de la levure de bière, du suc intestinal, des moisissures), soit encore des sels neutres tels que $CaCl^2$ et AzH^4Cl à l'ébullition.

Le sirop de sucre s'intervertit d'ailleurs spontanément et lentement au contact de l'air, plus rapidement

à l'ébullition prolongée. La production du sucre interverti dans les fruits, aux dépens de la saccharose primitive, s'effectuerait moins sous l'influence des acides qu'ils contiennent, que de ferments particuliers (BUIGNET).

Le sucre interverti fermente directement au contact de la levure de bière, la glucose disparaissant la première; il est immédiatement assimilable par l'organisme aussi bien animal que végétal.

III. SACCHAROSES, $C^{12}H^{22}O^{11}$.

SUCRE DE CANNES.

Existe dans le jus de la canne à sucre, de la betterave, de l'érable, et dans les fruits sucrés et acides. Extrait industriellement des deux premiers.

Masses blanches plus ou moins dures, formées par l'agglomération de petits cristaux, ou gros prismes clinorhombiques hémiédriques (sucre candi) anhydres et inaltérables à l'air; D = 1,606; répandent des lueurs lorsqu'on les broie dans l'obscurité. Soluble dans la moitié de son poids d'eau froide (*sirop simple*).

Cette solution saturée, très avide d'eau, est un excellent agent de conservation des substances végétales (confitures très sucrées). Le sucre est insoluble dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse est dextrogyre ($\alpha[D] = +73°,8$).

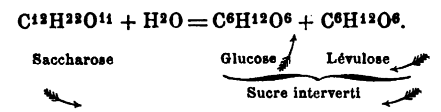
Le sucre fond à 160° en un liquide transparent qui, refroidi, constitue le *sucre d'orge*; à 210-220°, il perd de l'eau et donne le *caramel*, brun, amorphe, amer et soluble dans l'eau, puis, au-dessus, brûle en laissant un charbon très dense bien que très poreux.

SO^4H^2 concentré et froid le carbonise peu à peu. AzO^3H concentré et froid donne de la saccharose hexanitrique; étendu et à l'ébullition, il la décompose en acides *saccharique*, paratartrique et oxalique.

Les acides minéraux et organiques, et certaines diastases (de la levure de bière, du suc intestinal) l'hydra-

tent à une température notablement inférieure à 100°, et le dédoublent en glucose et lévulose dont le mélange constitue le sucre interverti :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$



Se combine aux bases terreuses en formant des *saccharates* solubles et stables à 100°, que l'on peut précipiter par l'alcool ; n'est pas décomposé, ni coloré quand on chauffe sa solution avec KHO.

Le **saccharate de chaux**, $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$, est bien plus soluble dans l'eau que la proportion de base qu'il contient ; il a une saveur sucrée et caustique, est moins soluble à chaud qu'à froid ; employé en médecine comme contrepoison des acides minéraux, contre la diarrhée incoercible des enfants, et comme topique sur les brûlures.

Le sucre ne se comporte pas comme une aldéhyde, et ne réduit la liqueur de Barreswill qu'après interversion préalable ; ce qui semble indiquer qu'il provient de deux molécules de glucose dans lesquelles la perte de H^2O s'effectue aux dépens des caractéristiques aldéhydiques (CHO), de chaque molécule.

La saccharose forme encore, avec NaCl, une combinaison cristalline : $C^{12}H^{22}O^{11}.NaCl$.

Elle subit directement la fermentation lactique, mais exige, pour fermenter alcooliquement, d'être intervertie et dédoublée au préalable en deux molécules de glucose, par la diastase que sécrète le globule de levure de bière.

La saccharose soluble et dialysable n'existe pas dans l'organisme animal ; elle ne paraît être absorbée qu'après son interversion dans l'intestin, sous l'influence du *ferment inversif* de Cl. Bernard. Injectée dans les veines, elle passe dans les urines ; injectée en quantité

modérée dans la veine porte, elle disparaît dans le foie, probablement transformée en glycogène.

LACTOSE.

Sucre de lait, retiré par évaporation et cristallisation du petit lait. Cristaux incolores, très durs, agglomérés en pains, contenant 1 aq; D = 1,53, saveur à peine sucrée; se déshydratent entre 140 et 145°, se dissolvent dans 6,5 parties d'eau froide; insolubles dans l'alcool; solution dextrogyre $\alpha[D] = +52°,53$).

N'est pas carbonisée par SO^4H^2 à 100°; est transformée par AzO^3H en acides *mucique*, paratartrique et oxalique.

Les acides minéraux étendus et chauds dédoublent la lactose en glucose et galactose fermentescibles :

$$\underset{\text{Lactose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

La lactose se combine aux bases, mais les produits sont décomposés à 100° avec coloration brune. Elle réduit l'azotate d'argent ammonique, la liqueur cupropotassique.

L'hydrogène naissant la transforme en un mélange de mannite et de dulcite. Elle subit directement la fermentation lactique sans le dédoublement, mais ne fermente alcooliquement qu'après hydratation et dédoublement en glucose et galactose.

Le lait de jument frais, alcalin, aromatique, à saveur sucrée et âpre, subit, après ensemencement convenable, une fermentation alcoolique et lactique; la première s'arrête dès qu'il y a 1 p. 100 environ d'acide lactique qui continue de se former jusqu'à disparition complète de la lactose; il en résulte un liquide opalin, à saveur âpre et acidule et réaction fortement acide, contenant en dissolution des matières albuminoïdes modifiées, que les populations nomades de l'Asie centrale préparent avec le lait de leurs juments et consomment sous le

nom de koumys. Ce **koumys**, fabriqué aujourd'hui convenablement en Suisse et en Russie, est utilisé en médecine comme aliment reconstituant, et peut suffire pendant plusieurs semaines à l'alimentation des tuberculeux qu'il engraisse; il a beaucoup d'analogie avec le **kéfir** du Caucase et des Arabes.

La lactose à haute dose (100 grammes pour 2 litres d'eau) agit nettement comme diurétique dans l'hydropisie d'origine cardiaque, mais non rénale.

La lactose n'est pas directement assimilable; en effet, elle passe en totalité dans les urines après injection dans les veines d'un chien; il en est de même, chez les nourrices, pour la lactose qui remplit les glandes mammaires au moment du sevrage; il semble donc qu'elle doive être au préalable transformée en glucose ou galactose pour être assimilée; mais on ne sait rien de l'endroit précis où s'effectue ce dédoublement, bien qu'il soit plus probable qu'il ait lieu dans l'intestin.

MALTOSE.

Produit de la saccharification de l'amidon par les diastases: maltine, ptyaline, ferment pancréatique, etc.

Cristaux aiguillés, petits et brillants, contenant 1 aq., à saveur très sucrée, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool que la glucose; solution dextrogyre ($\alpha[D] = +139°,3$). Cette maltose brunit quand on la chauffe avec les alcalis, réduit la liqueur de Barreswill, et fermente directement sous l'influence de la levure de bière, sans dédoublement préalable; elle subit aussi la fermentation lactique. Les acides étendus et chauds l'hydratent et la transforment en glucose ordinaire.

La digestion buccale et intestinale des aliments féculents, chez l'homme et les animaux supérieurs, donne de la maltose avec des traces seulement de glucose (p. 227).

Cette maltose, produit final de la digestion des amylacés dans l'intestin, est-elle absorbée en nature, ou plutôt, comme on l'a dit par analogie avec la saccharose et la lactose, est-elle dédoublée au préalable en glucose? Le fait n'est pas établi; mais on ne comprend pas cependant pourquoi toutes les diastases saccharifiantes animales et végétales donnent naissance à de la maltose inassimilable, et non pas immédiatement à de la glucose seule assimilable.

GLUCOSIDES

On désigne sous le nom de glucosides un assez grand nombre de composés organiques très divers, qui tous possèdent la propriété commune de se dédoubler, le plus souvent avec hydratation, en un certain nombre de corps parmi lesquels se trouve constamment la glucose :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + H^2O = \underset{\text{Ess. d'amandes amères}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Ac. cyanhydr.}}{CAzH} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

$$\underset{\text{Salicine}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{Saligénine}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Cette décomposition est provoquée par des agents différents, tantôt des acides ou des bases, tantôt des diastases; le plus souvent une diastase donnée ne peut provoquer qu'une seule réaction et, par suite, n'agir que sur un seul glucoside. Les diastases existent souvent à côté du glucoside spécifique sur lequel elles sont actives. Le phénomène chimique qui accompagne ces dédoublements étant ordinairement une hydratation, il semble que les glucosides peuvent être envisagés comme des éthers de la glucose, alcool pentatomique.

Nous étudierons plus spécialement les glucosides avec les composés auxquels ils donnent naissance, à cause de la diversité même de ces derniers.

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE

Caractéristique de la fonction acide : (— CO. OH). — L'*atomicité* des acides est donnée par le nombre total des oxhy-

driles OH qu'ils renferment, et la *basicité* par le nombre d'H des caractéristiques acides remplaçables par un métal.

ACIDES MONOATOMIQUES SATURÉS

(SÉRIE ACÉTIQUE)

Ces acides sont à la fois monobasiques et monoatomiques, ont pour formule générale $C^nH^{2n+1}.COOH$ ou encore $C^nH^{2n}O^2$, et correspondent à la série de l'alcool éthylique (p. 195). Ils sont tous volatils sans décomposition, au contact de la vapeur d'eau surchauffée.

ACIDE FORMIQUE : $CH^2O^2 = H.COOH$.

Se trouve en liberté dans les fourmis rouges, l'ortie, les aiguilles du pin; existerait peut-être dans les sueurs des typhiques et des varioleux.

Liquide incolore, d'odeur piquante, et saveur très caustique. Son action corrosive se manifeste sur la peau par une vive inflammation et une rapide vésication. Volatil à 99°, solidifié vers 0°, et fusible à 8°,6. Soluble dans l'eau. D = 1,223 à 0°. Ne coagule pas l'albumine. Se décompose facilement en H^2O et CO au contact de SO^4H^2 concentré à 100°, ou d'oxydes facilement réductibles (AgO).

Les **formiates**, CHO^2M', sont tous solubles dans l'eau; la solution est colorée en rouge par le chlorure ferrique.

Injectés dans les voies digestives ou dans les veines, ils passent en majeure partie dans les urines, sans éprouver la moindre décomposition (sel sodique, GRÉHANT et QUINQUAUD).

ACIDE ACÉTIQUE : $C^2H^4O^2 = CH^3.COOH$.

Existe dans le règne végétal sous forme d'éthers. Constitue le produit de l'oxydation de l'alcool au contact de l'air, sous l'influence du *mycoderma aceti* de la mère du vinaigre (Vinaigres de vin, de bière, d'alcool). Se forme dans la distillation

sèche d'un grand nombre de matières organiques : bois, amidon, sucre, gommes, etc. (p. 197), et se retire en grandes quantités du résidu de l'extraction de l'alcool méthylique de l'*acide pyroligneux* brut qu'on sature par le carbonate de soude; le pyrolignite de soude desséché et fritté à 250°, pour charbonner les matières goudronneuses qui l'imprègnent, est purifié par cristallisation dans l'eau (acétate de sodium), puis distillé après mélange avec SO^4H^2. L'acide acétique pur distille.

Liquide incolore, à odeur piquante et saveur caustique; produit une rapide vésication de la peau; volatil à 118°,5 avec vapeurs combustibles, cristallisé vers 0° en lames fusibles à + 17°,5 (**acide acétique glacial**); D = 1,0635; très soluble dans l'eau dans et l'alcool; ne coagule pas l'albumine, dissout la fibrine et l'albumine coagulées; n'est pas coloré par SO^4H^2 et ne décolore pas MnO^4K quand il est pur et exempt de produits pyrogénés. Chauffé avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, il se transforme en éther acétique.

Les **sels anglais** sont constitués par des cristaux de sulfate de potassium dont les interstices sont remplis d'acide acétique. Les **vinaigres médicinaux** sont des solutions obtenues par macération dans le vinaigre, et en faveur de l'acide acétique qu'il contient, de principes divers (vinaigre de scille, colchique, framboises, etc.).

L'acide trichloracétique, C^2Cl^3OH, est un des meilleurs agents de coagulation de l'albumine et dissolvants du glycogène.

Acétates : $C^2H^3O^2M'$; — $(C^2H^3O^2)\ M''$.

Sels cristallisés, tous solubles dans l'eau; perdent l'acide acétique quand on les chauffe avec SO^4H^2; calcinés avec As^2O^3, donnent des fumées blanches, épaisses, à odeur alliacée très prononcée [*cacodyle* $As^2(CH^3)^4$] ; chauffés avec un mélange d'alcool et de SO^4H^2, donnent l'éther correspondant (acétate d'éthyle ou d'amyle). Leur solution est colorée en rouge par le chlorure ferrique.

Acétate de potassium, $C^2H^3O^2K$. — Lamelles déliquescentes incolores.

Diurétique à la dose de 4 à 8 grammes ; transformé dans l'organisme en carbonate qui passe dans les urines.

Acétate d'ammonium, $C^2H^3O^2.AzH^4$. — Cristaux incolores, déliquescents. Stimulant, diaphorétique et antispasmodique ; employé dans l'ivresse alcoolique.

Acétate ferrique, $(C^2H^3O^2)^3$ Fe. — Liquide brun foncé, dont la solution aqueuse très étendue n'est colorée en rouge par le sulfocyanure de K qu'après addition d'un acide minéral.

Impur, constitue le pyrolignite de fer, employé comme désinfectant au lieu du sulfate ferreux.

Acétate de plomb, $(C^2H^3O^2)^2Pb$, 3aq. — Gros cristaux incolores, efflorescents, à saveur sucrée puis astringente (sucre de Saturne) ; soluble 387 p. 1000 d'eau, soluble dans 8 p. d'alcool ; fond à 75° et, par la calcination, dégage de l'acétone et laisse un résidu de PbO.

A l'intérieur, astringent et résolutif, contre les diarrhées rebelles et les sueurs nocturnes des phtisiques.

Sous-acétate de plomb, mélange d'acétate neutre et de sel basique à 1 ou 2 PbO en excès, toujours utilisé en solution aqueuse (*extrait de Saturne*). Cette solution limpide et incolore bleuit le tournesol, se trouble au contact de l'air ($CO^2 + PbO$ en excès $= CO^3Pb$), précipite par l'eau distillée (**eau de Goulard**, contient PbO^2H^2 en suspension), précipite également la gomme arabique, mais non la dextrine.

Acétate de cuivre, $(C^2H^3O^2)^2Cu$, aq. — Cristaux bleu verdâtre, que la distillation sèche décompose en un résidu de Cu rougeâtre et en *vinaigre de Vénus*, liquide bleu qui, rectifié, donne le **vinaigre radical** incolore, acide acétique mélangé d'acétone et aromatique, employé en parfumerie.

Sous-acétate de cuivre, mélange d'acétates de cuivre basiques contenant 1/2, 1 ou 2 CuO^2H^2 en excès, avec 0 ou 5 aq ; a été employé comme escharotique.

Vert de Schweinfurth, acéto-arsénite de cuivre $(C^2H^3O^2.Cu.AsO)^2$, poudre verte insoluble dans l'eau, employée dans la peinture et les papiers de tenture.

On connaît des accidents toxiques produits par des

parures de feuilles vertes, des mousselines, des jouets, des bonbons colorés avec cette substance toxique.

Éther éthyldiacétique, $CH^3.CO.CH^2.COOC^2H^5$. — Produit liquide découvert par GEUTHER, qui, suivant RUPSTEIN, serait la source de l'acétone et de l'alcool que l'on peut extraire par la distillation fractionnée des urines de la période ultime du diabète ; les acides forts et les alcalis le dédoublent en alcool, acétone et acide carbonique :

$$\underset{\text{Diacétate d'éthyle}}{CH^3.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5} + H^2O = \underset{\text{Acétone}}{CH^3.CO.CH^3} + \underset{\text{Alcool}}{C^2H^5.OH} + CO^2.$$

Il donne une coloration rouge violet avec le chlorure ferrique.

ACIDE PROPIONIQUE : $C^3H^6O^2 = C^2H^5.COOH$.

Liquide incolore, à odeur forte et piquante, aigre.

Se produit dans la putréfaction des matières albuminoïdes ; a été trouvé dans la sueur (RITTER).

ACIDE BUTYRIQUE : $C^4H^8O^2 = C^3H^7.COOH$.

Découvert dans le beurre par CHEVREUL. — Existe à l'état d'éthers composés dans le règne végétal : éthers parfums des fruits (p. 213) ; butyrate d'amyle dans l'ananas, d'hexyle dans les fruits d'*Heracleum giganteum*, d'octyle dans ceux de *Pastinacea sativa.*

Résulte de l'oxydation et de la putréfaction des matières albuminoïdes et a été trouvé dans le sang, le plasma musculaire, la sueur, les excréments.

Obtenu en grande quantité, à l'état de butyrate de chaux, dans la fermentation butyrique de l'acétate de chaux sous l'influence du vibrion butyrique anaérobie :

$$\underset{\text{Ac. lactique}}{2C^3H^6O^3} = \underset{\text{Ac. butyrique}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Ac. carb.}}{2CO^2} + \underset{\text{Hydrogène}}{2H^2}.$$

La fermentation butyrique se produit dans l'intestin,

ce qui explique l'apparition de l'acide dans les excréments, sa présence dans le sang et les phénomènes de réduction qui, provoqués par l'hydrogène naissant, déterminent la production du gaz sulfhydrique et des gaz hydrocarburés dans le tube digestif.

Liquide incolore à odeur piquante rappelant le beurre rance quand il est impur, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. D = 0,9886 à 0°. Chauffé avec un mélange de SO^4H^2 et d'alcool, donne des vapeurs à odeur de fraise (*butyrate d'éthyle*).

Acide valérique : $C^5H^{10}O^2 = C^4H^9.COOH$.

Retiré par Chevreul de l'huile de dauphin (glycéride trivalérique); — extrait par la distillation, de la racine de valériane — produit de l'oxydation par $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$, de l'alcool isoamylique.

Liquide incolore et fluide, d'odeur spéciale désagréable rappelant la racine de valériane, volatil à 176°,3. Soluble dans 23 p. 6 d'eau à 20°... D = 0,9467.

Produit constant de la putréfaction des matières albuminoïdes, il se trouve dans la sueur et les excréments, et apparaît en quantité plus forte dans l'urine et la sueur des typhiques et des varioleux qui lui doivent leur odeur; il provient peut-être d'une des leucines si abondantes dans les produits sébacés, *l'acide valéramique* ou **butalamine** (p. 282).

Les **valérates d'ammonium, de zinc et de quinine**, à odeur plus ou moins prononcée de valériane, sont employés dans le traitement de certaines affections nerveuses.

Acide caproïque, $C^6H^{12}O^2$. — Existe à l'état de glycéride dans le beurre de vache (Chevreul), le beurre de coco, l'huile de palme; liquide huileux, à odeur de sueur, presque insoluble dans l'eau, volatil à 199°,7.

Produit de putréfaction des matières albuminoïdes, se

trouve dans la sueur, les excréments et provient probablement, comme le précédent, de la *leucine*, acide caproïamique, que l'on a retiré des produits sébacés (p. 282).

Acide caprylique, $C^8H^{16}O^2$, et **acide caprique,** $C^{10}H^{20}O^2$. — Se trouvent à l'état de glycérides dans les graisses animales, beurre de vache et de coco.

Acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$. — Se trouve dans le blanc de baleine, la cire d'abeilles et la cire du Japon (p. 216); — existe à l'état de glycéride dans les corps gras et les huiles, et notamment dans l'huile de palme (p. 250) d'où on le retire par saponification à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée. — Corps solide, blanc, inodore, insipide, fusible à 62°, cristallisant en lames feuilletées.

Acide margarique, $C^{17}H^{34}O^2$. — Contrairement à l'opinion de CHEVREUL, n'existe pas dans les corps gras naturels (HEINTZ); c'est un produit de laboratoire, et le prétendu acide margarique extrait des graisses naturelles n'est qu'un mélange d'environ 90 d'acide palmitique pour 10 d'acide stéarique.

Acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$. — Très répandu dans la nature, existe principalement dans les corps gras les plus solides, particulièrement dans le suif de bœuf et de mouton, d'où on l'extrait par la vapeur d'eau surchauffée. — Corps solide, blanc, inodore, insipide, fusible à 69°,2, cristallisé en une masse feuilletée, soluble dans l'alcool et l'éther chauds, peu soluble à froid.

Acide arachique en C^{20}, se trouve dans l'huile d'arachides et dans le beurre.

Acide cérotique en C^{27}, extrait de la cire d'abeille et de la cire de Chine (p. 216).

Acide théobromique en C^{64}, retiré du beurre de cacao.

ACIDES MONOATOMIQUES NON SATURÉS

(SÉRIE OLÉIQUE)

Formule générale $C^nH^{2n-1}.COOH$ ou $C^nH^{2n-2}O^2$; correspondent aux termes de la série de l'alcool allylique (p. 216).

Acide acrylique, $C^3H^4O^2$. — Terme correspondant à l'alcool allylique $C^3H^5O^2$ (p. 216).

Acide crotonique, $C^4H^6O^2$. — N'existerait pas plus que l'aldéhyde crotonique dans *l'huile de croton tiglium* qui contient **l'acide tiglique** ou méthylcrotonique $C^5H^8O^2 = CH^3.CH < {CH^3 \atop COOH}$, et, comme principe actif et vésicant, **l'acide crotonoléique** de BUCHKEIM, en partie libre, en partie à l'état de glycéride facilement saponifiable par les bases du tube digestif.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$. — Diffère de l'acide stéarique par 2H en moins. Existe à l'état d'oléine dans tous les corps gras et surtout dans les huiles. Constitue, sous le nom impropre d'*oléine brute*, le résidu de la préparation des acides palmitique et stéarique. Se prépare à l'état de pureté au moyen de l'oléate de plomb extrait, par l'éther, du savon plombique de l'huile d'olive.

Liquide huileux, incolore, inodore, insipide, solidifié vers + 4° en aiguilles fusibles à + 14°; D = 0,898; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, neutre au tournesol. Au contact de l'air, absorbe jusqu'à 20 fois son volume d'oxygène (avec phosphorescence et ozonisation) et se transforme en **acide oxyoléique** qui rougit le tournesol, possède une saveur âcre et une odeur de rance, et ne se solidifie plus facilement par le refroidissement.

L'acide azotique le décompose, à chaud, en acides de la série acétique (de n = 1 à n = 12) et en acides de la série oxalique, **adipique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique** (C^6 à C^{10}) qui tous distillent; les derniers se concrètent en une masse blanche, d'aspect gras, mais *soluble dans l'eau.*

La fusion potassique le dédouble en acétate et palmitate (réaction générale pour la série) :

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KHO = C^2H^3O^2K + C^{16}H^{31}O^2K + H^2.$$

Les vapeurs nitreuses (réactif de POUTET) transforment l'acide oléique en sa modification isomérique et solide, l'**acide élaïdique**, fusible à 44°.

L'**oléate de plomb** est le seul des sels plombiques d'acides gras qui soit soluble dans l'éther.

CORPS GRAS

Les corps gras naturels, graisses, suifs, beurres, huiles, etc., sont des mélanges en proportion variable de **glycérides** ou **principes gras**, éthers neutres de la glycérine, les uns solides et blancs, comme la *palmitine* et la *stéarine*, un seul liquide et incolore, l'*oléine*. Insolubles dans l'eau, insolubles ou peu solubles dans l'alcool froid, les corps gras se dissolvent facilement dans le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, la benzine et les huiles essentielles; tous fondent au dessous de 100°; les corps gras liquides, ou *huiles fixes*, se distinguent des huiles essentielles par ces deux faits qu'aucun d'entre eux n'est volatil au-dessous de 200°, et que les taches translucides qu'ils produisent sur le papier sont persistantes. Les chiffres suivants représentent la composition centésimale des corps gras :

$$C = 76,5; - H = 12,0; - O = 11,5.$$

Sous l'influence des oxydes ou carbonates alcalins, des oxydes terreux et métalliques, ou de la vapeur d'eau sous pression, les corps gras se décomposent en glycérine et acides qui, par combinaison à la base, forment un savon (*saponification*).

La **tripalmitine,** $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$, fond entre 46° et 62°,8 et se solidifie entre 45 et 50°.

La **margarine,** $C^3H^5(O.C^{17}H^{33}O)^3$, n'existe pas à l'état naturel (HEINTZ) comme l'avait cru CHEVREUL.

La **tristéarine,** $C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$, fond entre 51° et 66°,5 suivant son mode d'extraction et se solidifie entre 60 et 61°.

La **trioléine,** $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$, est encore liquide à 0°; sa densité est de 0,90 à 0,92. L'acide hypoazotique la transforme en son isomère solide, la *triélaïdine*.

Certaines matières grasses naturelles contiennent l'un ou l'autre de ces principes gras presque pur : l'huile de palme est formée de palmitine avec un peu d'oléine; la cire du

Japon est de la palmitine; le suif du bœuf et du mouton ne contient guère que de la stéarine. Les huiles contiennent très peu de principes gras solides dissous dans l'oléine.

HUILES VÉGÉTALES. — Se divisent en deux groupes, d'après le mode d'action de l'air. Les unes, huiles *siccatives* (lin, noix, chènevis, œillette, ricin, croton, épurge) absorbent l'oxygène, émettent de l'acide carbonique et s'épaississent en donnant une membrane sèche, résinoïde; elles servent à la fabrication des sondes jaunes ou noires dites improprement sondes en gomme. Les huiles *non siccatives* (olives, amandes douces, noisettes, faînes, navette) absorbent aussi l'oxygène, perdent CO^2 et deviennent acides, mais restent liquides, tout en contractant une saveur âcre et une odeur de rance, par suite de la transformation de l'acide oléique en acide oxyoléique $C^{18}H^{34}O^3$. Toutes les huiles sont à peu près insolubles dans l'alcool froid, sauf l'huile de ricin; leur densité oscille entre 0,919 et 0,970; elles se solidifient entre — 3 et — 30°.

L'**huile d'amandes douces** est l'huile médicinale, jaune clair, solidifiée à — 10°, de densité 0,917 à 15°; on la remplace souvent par l'huile d'olives ou de pavot.

Huile de croton (p. 249); — **huile d'épurge**, à odeur particulière, de saveur âcre; purgatif violent.

Huile de ricin, purgative ou plutôt laxative, comme d'ailleurs toutes les huiles prises en certaine quantité; renferme, à l'état de glycérides, deux acides particuliers, l'*acide ricinique* solide et l'*acide ricinolique*, $C^{18}H^{34}O^3$, liquide. C'est un liquide incolore, inodore, épais, filant, de goût presque nul, soluble dans l'alcool absolu.

Le **beurre de cacao** est une stéaroléine solide, fusible à +20, qui entre dans la confection des suppositoires.

HUILES ET GRAISSES ANIMALES. — Les corps gras de l'organisme animal renferment surtout de la stéarine, de la palmitine et de l'oléine, dont les proportions varient sensiblement suivant les régions du corps et la température moyenne du milieu habité

par les diverses espèces. L'oléine domine aux extrémités, autour des articulations : huile de pieds de bœuf; le suif aux parties centrales, où il agit comme organe de contention (suif des épiploons) ou de protection (graisse des reins). Le suif d'Espagne est plus riche en glycérides solides, celui du nord en oléine; cette dernière domine d'ailleurs dans les graisses des cétacés, des poissons, des reptiles (huile de poissons).

Huile de foie de morue, de couleur, d'odeur et de saveur très variables suivant le mode de préparation, contient de l'acétovalérine, des sels biliaires, des traces d'iodures et des alcaloïdes spéciaux (p. 408); aliment reconstituant et dépuratif. Le **Morrhuol** est un extrait qui en renfermerait les principes actifs à l'exclusion des corps gras.

Beurre de vache, extrait du lait (36 à 45 grammes de corps gras au litre); contient, outre les trois glycérides prédominants, environ 2 à 3 p. 100 d'un mélange de butyrine, caproïne, capryline et caprine qui lui donnent son odeur et sa saveur spéciales, mais aussi la propriété de rancir exceptionnellement vite. Le beurre est souvent additionné de la partie la plus fusible des graisses animales, connue dans le commerce sous le nom de **margarine** et préparée d'après les procédés de Mège-Mouriès.

Origine, rôle physiologique des corps gras. — Les graisses de l'économie animale ont une origine mixte; elles proviennent en partie des corps gras de l'alimentation, et, en leur absence (herbivores), exclusivement des matières albuminoïdes (8 à 12 p. 100 transformées en graisses, d'après les expériences de Voit) et surtout des hydrocarbonés; mais on ignore le processus de cette transformation dont l'essence paraît être de nature réductrice.

Comme les hydrocarbonés et surtout le glycogène, les graisses de l'organisme constituent une réserve qui est dépensée pendant le travail; dans l'inanition, les graisses disparaissent beaucoup plus vite que le glycogène; elles sont éliminées, après oxydation complète, sous la forme d'eau et d'acide carbonique.

SAVONS.

On donne le nom de savons au mélange des sels d'acides gras produits par la **saponification** d'un corps gras quelconque au moyen d'une base ou d'un oxyde. La formule suivante exprime le résultat de la saponification d'un principe gras, la palmitine par exemple :

$$\underset{\text{Tripalmitine}}{C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3} + \underset{\text{Potasse}}{3KHO} = \underset{\text{Glycérine}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Palmitate de potass.}}{3C^{16}H^{31}O^2K}$$

Les savons sont donc constitués principalement par un mélange de palmitate, stéarate et oléate; ils se divisent en savons *alcalins* solubles dans l'eau et l'alcool, et en savons *terreux* et *métalliques* insolubles.

Les savons à base *de soude* sont solides et efflorescents; les savons à base *de potasse* sont mous et déliquescents, (savons gras, très alcalins et corrosifs).

La solution aqueuse concentrée des savons est limpide, mais laisse se précipiter, par addition d'un excès d'eau, un mélange de sels acides cristallisés; le liquide devenu plus alcalin dissout mieux les graisses (théorie du savonnage). Cette dissolution est précipitée par les solutions salines neutres (insolubilité du savon dans l'eau de mer), par les sels alcalino-terreux (application à l'hydrotimétrie), et par les sels métalliques qui forment des savons insolubles (emploi de la solution ou bouillie de savon comme *contrepoison général des métaux à l'état salin;* en outre, le savon calme l'état

inflammatoire de la muqueuse et provoque le vomissement).

Les acides minéraux et organiques, et même l'acide carbonique, précipitent de la solution aqueuse de savon les acides gras dont ils prennent la place, tout en perdant leurs propriétés corrosives et irritantes (*contre-poison des acides*).

Les savons de soude, et particulièrement le **savon amygdalin ou médicinal,** ne doivent pas renfermer un excès de base (les rend efflorescents) et ne doivent pas colorer le calomel quand on les triture avec ce dernier corps :

$$\underset{\text{Calomel}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Soude}}{2NaHO} = \underset{\text{Chlor. de sodium}}{2NaCl} + \underset{\text{Oxyde mercur. noir}}{Hg^2O} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}$$

Le **savon amygdalin** est fréquemment employé en médecine comme véhicule de substances actives : pommade ammoniacale de Gondret, savon iodé, suppositoires glycérinés, etc.

La saponification d'une graisse ou d'une huile par une solution aqueuse de base alcaline, faite à froid, est très incomplète et donne un mélange épais, visqueux, de savon et de corps gras émulsionnés, lequel porte le nom de **liniment** (*liniment ammoniacal, liniment oléo-calcaire*).

Le **savon plombique**, préparé à sec avec un corps gras et de la litharge, constitue une masse brune (*onguent de la mère*) ; préparé en présence de l'eau, c'est l'**emplâtre simple**, base de tous les emplâtres composés, masse verdâtre que la chaleur ramollit. L'absorption locale de l'emplâtre plombique a donné lieu à des accidents saturnins que l'on peut éviter en lui substituant l'**emplâtre de zinc.**

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

(SÉRIE LACTIQUE).

Dérivent des glycols par transformation d'une seule caractéristique alcoolique primaire (— $CH^2.OH$) en caractéristique acide (— COOH), et sont à la fois acide et alcool. Formule générale : $C^nH^{2n}.OH.$ COOH ou $C^nH^{2n}O^3$.

Des acides d'ailleurs peu nombreux de cette série, deux seulement intéressent le médecin : l'acide lactique et l'acide oxybutyrique.

ACIDE LACTIQUE : $C^3H^6O^3 = C^2H^4.OH.COOH$.

Existe dans les muscles, dans l'estomac, dans le cerveau, la rate, les poumons; a été trouvé dans le sang, le lait, le pus, l'urine, la bile, et diverses glandes; se forme en abondance dans la fermentation lactique des sucres.

L'acide lactique ou oxypropionique présente un certain nombre d'isoméries de constitution et d'isoméries physiques qui sont données, avec leurs caractères spéciaux, par le tableau de la page 256 :

Préparation de l'acide de fermentation (Fermentation lactique). — On abandonne à 35-40° un mélange de sucre ou de glucose, de lait aigri, de fromage pourri, de craie et d'eau. Au bout de huit jours, le tout s'est pris en un magma de lactate de chaux qu'on purifie par cristallisation, et transforme en sel de zinc par double décomposition avec SO^4Zn. Le lactate de zinc en solution est décomposé par H^2S, et le liquide filtré, évaporé au bain-marie dans le vide, laisse l'acide lactique sirupeux.

Dans cette fermentation qui s'applique à toutes les matières sucrées sans exception, les saccharoses fermentent directement sans transformation préalable en glucose (BOURQUELOT) :

$$\underset{\text{Saccharose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O \text{ ou } \underset{\text{Glucose}}{2C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Ac. lactique}}{4C^3H^6O^3}$$

La fermentation lactique se produit dans l'estomac aux dépens des matières sucrées alimentaires, sous

CARACTÈRES	ACIDE ÉTHYLIDÈNOLACTIQUE. (de fermentation) α	ACIDE LACTIQUE DU MUSCLE		ACIDE HYDRACRYLIQUE γ
		ACIDE PARALACTIQUE β	ACIDE ÉTHYLÈNOLACTIQUE β′	
Formule.	$CH^3.CHOH.COOH$	$CHOH.CH^2.COOH$		$CH^2 : CH.C(OH)^3$?
Action sur la lumière polarisée.	0	Libre Anhydride et sels	0	0
Oxydation donne	Aldéhyde $C^2H^4O + CO^2 + H^2O$	Aldéhyde $C^2H^4O + CO^2 + H^2O$	Ac. malonique $C^3H^4O^4$	»
Sel de zinc.	$C^6H^{10}O^6Zn$, 3aq	$C^6H^{10}O^6Zn$, 2aq	$C^6H^{10}O^6Zn$, 2aq	$C^6H^{10}O^6Zn$, 4aq.
Eau de cristallisation.	18, 18 °/ₒ d'eau	12,9 °/ₒ d'eau	12,9 °/ₒ d'eau	28,80 °/ₒ d'eau
Solubilité dans l'eau du sel de zinc.	56 p. d'eau à 10° 58 à 63 à 15°	17,5 p. d'eau à 15°	Très soluble, déliquescent et incristallisable.	0,89 d'eau à 16°5
Solubilité dans l'alcool.	Presque insoluble.	1109 parties	Très soluble	»

l'influence du ferment lactique introduit avec les aliments; aussi, bien que le suc gastrique doive son acidité à HCl, trouve-t-on constamment, à côté de lui, des proportions variables d'acide lactique.

Extraction de l'acide sarcolactique. — On prépare un bouillon extractif des muscles d'un animal fatigué à l'extrême (renard forcé à la course, Liebig), ou l'on part de l'extrait de viande. La solution portée à l'ébullition pour coaguler l'albumine, filtrée, est précipitée successivement par l'acétate neutre, puis par le sous-acétate de plomb. Le premier précipité contient les sulfates, chlorures, phosphates, l'*acide urique;* le second renferme l'*inosite,* la dextrine, le sucré musculaire. Le filtratum, traité par H^2S qui élimine l'excès de plomb, évaporé à sirop, laisse cristalliser par refroidissement la *créatine* dont les eaux mères, acidulées par SO^4H^2, sont épuisées par agitation avec de l'éther qui s'empare de l'*acide lactique*, qu'on purifie ensuite pour le débarrasser d'une trace de SO^4H^2 entraîné. — 100 parties d'extrait de viande donnent 2 parties de lactate de zinc.

Propriétés. — L'acide lactique de fermentation est un liquide incolore, inodore, sirupeux, à saveur très acide, incristallisable, même à — 24°, de $D = 1,2485$, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, ne coagulant pas l'albumine. Acide alcool, l'acide lactique peut se saturer et s'éthérifier lui-même en partie, d'où l'impossibilité de lui appliquer un dosage volumétrique. La chaleur le déshydrate et donne successivement **l'acide dilactique,** $(C^3H^5O^2)^2O$, puis la **lactide** ou anhydride lactique, $C^3H^4O^2$.

L'acide lactique est un acide énergique, spécifique du microbe de la diarrhée verte des enfants. Il dissout le fer porphyrisé, les sulfures métalliques, et, par sa présence dans l'estomac, doit contribuer à l'absorption des médicaments minéraux; pour éviter à l'estomac les frais de cette dissolution, on a préconisé, en thérapeutique, les lactates de soude, de zinc, de fer, le lactophosphate de chaux, au lieu du bicarbonate de soude, et des préparations zinciques, ferrugineuses et

calciques insolubles. Tous les lactates sont solubles dans l'eau.

Le **lactate de chaux**, $(C^3H^5O^3)^2Ca,5aq.$, cristallise difficilement en amas mamelonnés d'aiguilles blanches, solubles dans 9,5 p. d'eau, insol. dans l'alcool froid.

Le **lactate ferreux**, $(C^3H^5O^3)^2Fe,3aq.$, est une masse verte, à cristallisation aiguillée confuse, qui se dissout dans 8 p. d'eau à 10°, et passe assez rapidement à l'état de sous-sel ferrique brunâtre.

Lactate de quinine, sel blanc, cristallin, soluble dans 4 p. d'eau.

Origine physiologique de l'acide sarcolactique. — Le plasma du muscle au repos prolongé est alcalin, et devient acide quand le muscle entre en activité; en même temps, la proportion d'acide contenue dans le muscle et dans le sang veineux qui en provient, presque nulle pendant le repos, augmente pendant le travail, et, quand ce dernier se prolonge ou croît notablement d'intensité, atteint un maximum qui correspond à la fatigue et à l'impossibilité matérielle de poursuivre le travail. L'acide lactique provient en partie du glycogène disparu pendant le travail; mais il est aussi un produit de déchet du muscle en activité (voir Créatine, p. 279); et sa présence s'y fait sentir par une diminution corrélative de la puissance musculaire et une sensation spéciale de fatigue qui disparaît rapidement à la suite de l'injection, dans les vaisseaux, de sang frais provenant d'un individu reposé, pour reparaître par injection d'une solution d'acide lactique. Cet acide, déversé normalement dans le sang, est oxydé en majeure partie dans l'économie, peut-être dans le foie, une très minime proportion seulement passant dans les urines.

ACIDE OXYBUTYRIQUE, $C^4H^8O^3$.

A été trouvé dans le sang et dans l'urine des diabétiques; on ne sait rien de son mode de formation, mais il pourrait être l'origine de l'acétone que l'on rencontre quelquefois dans cette urine (*acétonurie*); en effet, l'oxydation le décompose en acétone, eau et acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxybutyrique}}{CH^3.CHOH.CH^2.COOH} + O = \underset{\text{Acétone}}{CH^3.CO.CH^3} + H^2O + CO^2$$

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

(SÉRIE OXALIQUE)

Dérivent des glycols par substitution de deux caractéristiques acides (COOH) aux deux caractéristiques alcooliques (-CH^2.OH); formule générale : $C^nH^{2n}:2COOH$ ou $C^nH^{2n-2}O^4$.

ACIDE OXALIQUE : $C^2O^4H^2$ = COOH.COOH.

Se trouve dans l'organisme végétal : oignons, oseille (bioxalate de K), rhubarbe (oxalate de Ca); — apparaît dans les urines à l'état d'oxalate de calcium cristallisé en octaèdres (enveloppes de lettres), après un usage plus ou moins prolongé d'oseille ou de rhubarbe, et dans les cas de ralentissement ou de diminution dans les oxydations internes, en particulier dans la diathèse urique dont les dépôts cristallisés urinaires renferment très souvent, à côté de l'acide urique et des urates acides, des octaèdres plus ou moins nombreux d'oxalate de chaux (p. 292). Cette apparition dans les urines peut s'observer encore en suite d'un phénomène de réduction, chez les individus qui abusent des boissons alcooliques et carboniques (vin de champagne), ou même tout simplement de l'eau de Seltz artificielle. Les sédiments

oxaliques peuvent s'agglomérer et former des calculs vésicaux, connus sous le nom de **calculs muraux** à cause de leur aspect extérieur rappelant le fruit du mûrier. On a trouvé encore l'oxalate de chaux dans quelques tumeurs de la rate et dans des liquides de kystes ovariques.

L'acide oxalique est le terme ultime de l'oxydation, par l'acide azotique, des matières amylacées et sucrées. SHEELE l'a retiré de l'oseille. Dans l'industrie, on le prépare en oxydant les mélasses par AzO^3H, et plus économiquement encore en fondant la sciure de bois avec KHO.

Gros prismes striés en longueur, incolores et efflorescents, contenant 2 aq. qu'ils perdent à 100° ou dans le vide sec, solubles dans 15,5 p. d'eau à 10° et dans l'alcool, à saveur aigre. Sous l'action de la chaleur, ils fondent à 98° dans leur eau de cristallisation, puis à 110-130° se subliment avec décomposition partielle en CO, CO^2 et H^2O; le dédoublement est complet au contact de SO^4H^2.

La *solution d'acide oxalique* donne, avec $CaCl^2$ ou l'eau de CaO, un précipité blanc de C^2O^4Ca insoluble dans les acides organiques, soluble dans les acides minéraux d'où il est reprécipité par un excès d'acétate de soude (substitue $C^2H^4O^2$ à l'acide minéral), sous la forme caractéristique d'octaèdres microscopiques; réduit $AuCl^3$ et $HgCl^2$; réduit et décolore le permanganate de potassium en présence d'un acide minéral, d'après la formule :

$$5C^2O^4H^2.2aq + 2MnO^4K + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 18H^2O + 10CO^2$$

Ac. oxalique (630)	Permanganate (314,6)	Ac. sulfuriq.	Sulfate manganeux	Sulfate de potassium	Eau	Ac. carb.

L'acide oxalique sert au blanchiment des chapeaux de Panama (action irritante sur la peau du front), à la dissolution du bleu de Prusse (encre bleue), à l'enlèvement des taches d'encre; a été employé dans des tablettes rafraîchissantes.

C'est un poison violent qui, pris par erreur à la dose de 10 à 15 grammes au lieu de sulfate de soude ou de magnésie, a provoqué des accidents mortels. La mort

arrive rapidement par arrêt du cœur; à l'autopsie, le sang est très rouge et diffluent; le toxique se dissémine dans l'économie entière; l'élimination par le rein est partielle et accompagnée d'une violente inflammation de l'organe que décèle l'apparition constante de l'albumine et de cylindres rénaux dans l'urine qui renferme en outre des cristaux d'acide oxalique.

Contrepoison : — eau de chaux ou sucrate de chaux, puis vomitif pour rejeter l'oxalate de chaux.

OXALATES neutres : $C^2O^4M'^2$ ou C^2O^4M'' ; acides : $C^2O^4M'H$.

Les sels neutres alcalins sont très solubles dans l'eau, les sels acides alcalins le sont très peu. Les sels terreux et métalliques sont tous insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les acides minéraux. Calcinés dans un tube, ils dégagent $CO^2 + CO$, avec résidu d'oxyde; la réaction se produit plus facilement avec SO^4H^2, et le résidu est un sulfate. Les oxalates solubles précipitent $CaCl^2$, comme le fait l'acide libre.

Bioxalate de potassium, *sel d'oseille,* C^2O^4KH,aq.; sel blanc, cristallisé, très peu soluble dans l'eau.

Oxalate d'ammonium, $C^2O^4(AzH^4)^2$, aq.; sel blanc cristallin; réactif des sels de Ca.

Oxalate de calcium, C^2O^4Ca, aq., se trouve dans les sédiments urinaires (octaèdres microscopiques), et constitue exclusivement les calculs muraux.

Oxalates de fer; le sel ferreux est jaune; le sel ferrique paraît être aussi jaune.

ACIDE SUCCINIQUE : $C^4H^6O^4 = CH^2OH.CH^2.CH^2.COOH$.

A été trouvé, chez l'homme, dans la rate et les diverses glandes, dans le liquide des kystes hydatiques et de l'hydrocèle; passe dans les urines après ingestion d'asparagine (p. 262); existe dans l'urine des herbivores et dans le **suint** du mouton, produit sudoral dont l'extrait aqueux, pour 100 parties, renferme 2,5 d'acide

succinique et 2,5 d'acide malique à l'état de sels potassiques, et laisse 50 p. de cendres par la calcination.

Se trouve dans la laitue vireuse, dans le pavot, le raisin vert, l'absinthe, dans l'ambre jaune, dans quelques houilles, dans les bois fossiles et des lignites; l'asparagine est un de ses dérivés. — Est un produit constant de la réduction des acides malique et tartrique, et se trouve dans les produits de la fermentation alcoolique.

Grands cristaux incolores, solubles dans 20 p. d'eau à 15°, peu solubles dans l'alcool. — La solution neutralisée précipite $FeCl^3$ en brun. L'action successive du brome, puis de l'oxyde d'argent, le transforme en acides malique et tartrique.

Acide amido-succinique, aspartique ou asparagique, $C^4H^5(AzH^2)O^4$ ou $COOH.CH(AzH^2).CH^2.COOH$; se forme avec la leucine, la tyrosine et son homologue supérieur, l'**acide glutamique**, $C^5H^7(AzH^2)O^4$, dans la décomposition des matières albuminoïdes par ébullition avec SO^4H^2 étendu, ou $H^2O + Br$, ou encore $HCl + SnCl^2$.

Acide amido-succinique amidé, amido-aspartique, asparagine, $C^4H^4(AzH^2)^2O^3$,aq ou $CO.AzH^2.CH(AzH^2).CH^2.COOH$.

Existe dans un grand nombre de parties de plantes poussées dans l'obscurité : turions d'asperges; racines de réglisse, guimauve et salsifis noir; pousses blanches de pommes de terre; tiges de vesces, pois et lentilles avant la floraison; betteraves. On l'extrait par simple évaporation du suc exprimé des plantes et cristallisation. — Cristaux rhombiques volumineux contenant 1aq, solubles dans 55,8 p. d'eau à 10° et dans 2 p. d'eau bouillante; se combine avec les acides et les bases qui la dissolvent facilement; est décomposée, par les bases, en ammoniaque et acide aspartique :

$$\underset{\text{Asparagine}}{CO.AzH^2.CH(AzH^2).CH^2.COOH} + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acide aspartique}}{COOH.CH(AzH^2).CH^2.COOH}$$

Transformée dans l'économie en acide succinique, par un *phénomène de réduction* que l'on peut réaliser par

fermentation de sa solution aqueuse au contact du vieux fromage :

$$\underset{\text{Asparagine}}{CO.AzH^2.CH(AzH^2).CH^2.COOH} + H^2O + H^2 = \underset{\text{Acide succinique}}{COOH.CH^2.CH^2.COOH} + 2AzH^3$$

ACIDE MALIQUE : $C^4H^6O^5 = COOH.CHOH.CH^2.COOH$.

Très répandu dans le règne végétal, soit combiné (à K dans les cerises douces), soit libre (jus de fruits verts : pommes, poires, sorbes, raisins; baies de berberis vulgaris; feuilles de tabac, 10 à 14 p. 100); n'a pas été trouvé dans l'économie humaine, mais existe dans le suint de la laine de mouton, associé à l'acide succinique à l'état de sel potassique (p. 261).

Préparé synthétiquement en partant de l'acide succinique; extrait le plus communément du jus des sorbes vertes.

Cristaux aiguillés, groupés en mamelons blancs, déliquescents, très acides; action polarimétrique *droite*, variable avec la concentration.

Le *malate de fer*, en paillettes rougeâtres solubles dans l'eau, a été employé en médecine.

ACIDE TARTRIQUE : $C^4H^6O^6 = COOH.CHOH.CHOH.COOH$.

Très répandu dans le règne végétal, libre ou combiné à K, Ca, et mélangé ou non à d'autres acides; se trouve dans les raisins, l'ananas, la courge, la citrouille, les baies de sorbier, le tartre des tonneaux (bitartrate de K) d'où on le retire.

L'oxydation des hydrocarbonés par l'acide nitrique donne naissance à de petites quantités d'acide paratartrique, à côté des acides saccharique ou mucique; — peut être préparé par synthèse en partant de l'acide succinique; — n'existe pas dans l'économie animale.

Comme l'inosite, comme l'acide lactique, l'acide tartrique présente des isoméries physiques et chimiques qui sont énumérées dans le tableau suivant :

CARACTÈRES	ACIDE TARTRIQUE ORDINAIRE Dextroracémique	ACIDE TARTRIQUE LÉVORACÉMIQUE	ACIDE RACÉMIQUE PARATARTRIQUE	ACIDE MÉSOTARTRIQUE
Action sur la lumière polarisée.	→	←	0	0
Propriétés cristallographiques de l'acide libre et de ses sels.	Facettes hémiédriques à droite.	Facettes hémiédriques à gauche.	Cristaux mélangés *aa*, avec les deux genres de facettes.	Pas de facettes.
Composition.	Uniforme.	Uniforme.	Mélange *aa* d'acide droit et d'acide gauche.	Uniforme.
Origine.	Tartre de pays et autres.	Tartre de Hongrie, du Rhin, de Saintonge.	Tartre de Hongrie, du Rhin, de Saintonge.	Action de H^2O à 175° sur ac. tartr. droit.
Action de $CaCl^2$ sur la solution.	0	»	Précipité insoluble dans $C^2H^4O^2$ et AzH^4Cl.	»
Formule schématique de structure.	COOH | H—C—OH | H—C—OH | COOH	COOH | HO—C—H | HO—C—H | COOH	COOH | HO—C—H | H—C—OH | COOH	»

Cristaux prismatiques volumineux, inaltérables à l'air, et très durs; saveur acide agréable; soluble dans 1/2 p. d'eau froide, dans l'alcool, insoluble dans l'éther; *dextrogyre;* par la calcination, se boursoufle, noircit, et donne une odeur de caramel.

La solution ne précipite pas SO^4Ca, ni $CaCl^2$; par l'eau de chaux, elle donne un précipité très soluble dans le moindre excès d'acide et dans AzH^4Cl; elle réduit AzO^3Ag ammoniacal, $AuCl^3$, etc., et maintient en dissolution aqueuse les hydrates métalliques tels que FeO^3H^3 ($FeCl^3 + 3KHO$) et CuO^2H^2 ($SO^4Cu + 2KHO$, liqueur cupropotassique pour caractériser les glucoses).

La solution d'acide tartrique, additionnée successivement d'un cristal de sulfate ferreux, d'eau oxygénée et de potasse en excès, prend une coloration bleu violacé intense.

La fusion potassique le dédouble, comme les acides succinique et malique, en acides oxalique et acétique :

$$\underset{\text{Ac. tartrique}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Ac. oxalique}}{C^2O^4H^2} + \underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^4O^2}$$

L'acide tartrique (et ses sels) est transformé dans l'organisme en CO^2 (ou carbonates), d'où son action tempérante (limonade tartrique).

TARTRATES NEUTRES : $C^4H^4O^6M^2$, — ACIDES : $C^4H^4O^6MH$.

Les sels neutres alcalins et ceux de la 3e section (Al) sont solubles dans l'eau, les sels acides alcalins le sont très peu. Les sels terreux et métalliques insolubles se dissolvent facilement dans la moindre quantité d'acide minéral et même organique. La calcination des tartrates alcalins laisse un charbon imprégné de carbonate alcalin très pur (*flux noir*).

Les **émétiques** représentent la crème de tartre, $C^4H^4O^6KH$, dont l'hydrogène encore basique est remplacé par un radical oxygéné monoatomique provenant d'un élément triatomique, tel que l'antimonyle $(SbO)'$, le boryle $(BoO)'$, le ferryle $(FeO)'$. Exemple : $C^4H^4O^6K(SbO)$, tartrate stibicopotassique.

Tartrate acide de K (*crème de tartre*), $C^4H^4O^6KH$. — Cristaux blancs, presque insolubles dans l'eau; élément prédominant du tartre des tonneaux.

Tartrate double de K et Na (*sel de Seignette*), $C^4H^4O^6KNa$, 4 aq., soluble dans l'eau, employé comme laxatif.

Tartrate borico-potassique (*crème de tartre soluble*), $C^4H^4O^6K(BoO)$. — Sel acide, amorphe, en paillettes (par évaporation), représentant la crème de tartre rendue soluble par la présence du radical boryle. Ne donne les caractères analytiques de l'acide borique qu'après calcination du sel; employé à l'intérieur comme tempérant.

Tartrate stibico-potassique (*émétique vrai*), $C^4H^4O^6K(SbO)$, 1/2 aq. — Cristaux blancs efflorescents, solubles dans 15 p. d'eau froide; saveur sucrée, puis métallique et nauséeuse. Calciné sur le charbon, odeur de caramel et fumées blanches non alliacées. Solution aqueuse précipitée par tous les acides minéraux et par le tannin; les réactions de Sb sont toutes masquées, sauf celle de H^2S.

Médicament vomitif ou altérant, dont l'usage prolongé, à dose réfractée, peut être toxique (affaires Palmer et Pritchard), surtout quand il contient des traces d'acide arsénieux.

Tartrate ferrico-potassique, $(C^4H^4O^6)^2(Fe^2O^2)K^2$. — Écailles brunâtres, amorphes, déliquescentes et très solubles dans l'eau; n'a pas la saveur d'encre et ne présente plus les réactions des sels ferriques qu'après décomposition par AzO^3H.

Topique efficace contre le phagédénisme chancreux et la pourriture d'hôpital.

Tartrate ferroso-potassique. — Obtenu en dissolvant de la limaille de fer dans la solution chaude de crème de tartre.

Fait la base des boules de Nancy, de Molsheim, boules d'acier, etc., mélange intime de tartrates ferroso et ferrico-potassiques et d'extraits de plantes diverses évaporés à sec. La solution aqueuse brunâtre n'a plus la saveur des sels de fer et n'en donne les réactions qu'après décomposition par AzO^3H. C'est une des meilleures préparations ferrugineuses.

ACIDE TÉTRATOMIQUE ET TRIBASIQUE

Acide citrique, $C^6H^8O^7$,aq. $= CH^2.COOH,COH.COOH,CH^2.COOH$.

Assez répandu dans le règne végétal, existe en liberté dans les citrons, les oranges, les groseilles, les framboises, les cerises, et comme sel sodique dans la betterave sucrière; se retire, d'ailleurs, du jus de citrons. Fait partie naturelle du lait de vache (0,9 à 1,1 par litre), et y sature l'excès de chaux que ne neutralisent pas les acides; forme quelquefois des concrétions de citrate de chaux dans le lait concentré; ne se trouve qu'à l'état de traces dans le lait de femme (Hœckel).

Gros cristaux incolores, inodores, à saveur très acide, mais agréable; soluble dans 0,75 d'eau, dans l'alcool, sans action sur la lumière polarisée. Chauffé à 165°, jaunit, dégage une odeur d'acétone et se transforme en **acide aconitique** $C^6H^6O^6$, dont le sel de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid.

La solution est dépourvue d'action réductrice; traitée successivement par un cristal de sulfate ferreux, de l'eau oxygénée, puis un excès de potasse, elle prend une coloration rouge brun.

La potasse fondante dédouble l'acide citrique en acides oxalique et acétique :

$$\underset{\text{Ac. citrique}}{C^6H^8O^7} + H^2O = \underset{\text{Ac. oxalique}}{C^2O^4H^2} + \underset{\text{Ac. acétique}}{2C^2H^4O^2}$$

Sa saveur acide agréable le fait utiliser, lui et les sucs végétaux qui le renferment, dans des limonades tempérantes, et dans les bonbons dits anglais. L'économie le transforme en acide carbonique, et ses sels en carbonates.

Citrate de magnésie, $(C^6H^5O^7)^2Mg^3$. — Poudre blanche, soluble dans l'eau, surtout à chaud, devenant peu à peu insoluble avec le temps; très employé comme purgatif dépourvu de la saveur amère de SO^4Mg

(limonade de Rogé, de préparation toujours récente; poudre ou sel granulé, effervescent, de Rogé).

Citrate de fer ammoniacal, $(C^6H^5O^7)^2Fe^2.2AzH^3$, 3 aq. — Paillettes rouge rubis, déliquescentes, sans la saveur ni les caractères analytiques des sels ferriques qu'il reprend au contact de AzO^3H. Fait partie de la médication ferrugineuse.

ACIDES HEXATOMIQUES ET BIBASIQUES

ACIDES MUCIQUE ET SACCHARIQUE, $C^6H^{10}O^8$ $=COOH.C^4H^4(OH)^4.COOH$.

Résultent de l'action de l'acide azotique sur les hydrocarbonés. L'**acide mucique**, presque insoluble dans l'eau, dérive de la dulcite, de la lactose, de la galactose et des gommes; l'**acide saccharique**, déliquescent et très soluble, provient des autres corps sucrés.

Par la chaleur, l'acide mucique perd CO^2,H^2O, et se transforme en **acide pyromucique**, $C^5H^4O^3$, dont l'aldéhyde, **furfurol**, $C^5H^4O^2$ (p. 349), est un liquide oléagineux, odorant, incolore, qui noircit à l'air, et dont la solution aqueuse concentrée, versée sur un cristal d'urée, puis additionnée de HCl de $D=1,10$, passe successivement par les teintes jaune, *bleue*, *pourpre*, et donne enfin un précipité noir.

AMINES

Représentent l'ammoniaque, AzH^3, dont l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par autant de radicaux alcooliques, et ont pour formule typique : $AzH^{3-x}R^x$. — Des bases dérivent d'une façon analogue de l'hydrate d'ammonium $HO.AzH^4$.

MONAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

Formule générale : $AzH^{3-x}(C^nH^{2n+1})^x$, d'après laquelle elles se divisent en amines *primaires* pour $x=1$, amines *se-*

condaires pour $x = 2$, amines *tertiaires* pour $x = 3$; enfin *hydrate d'ammonium quaternaire*, $HO.Az(C^nH^{2n+1})^4$.

Propriétés. — Les monamines libres sont en général liquides, incolores, très mobiles, à odeur ammoniacale. Pour la plupart solubles, leur solubilité diminue à mesure que le nombre des radicaux alcooliques augmente dans leur molécule; l'inverse se produit pour leur alcalinité qui va en augmentant, si bien que l'hydrate de tétréthylammonium l'emporte en causticité sur la potasse elle-même. Elles déplacent les bases métalliques comme l'ammoniaque, et forment, avec HCl, des chlorhydrates solubles dans l'alcool absolu (séparation de AzH^4Cl), dont KHO déplace l'amine déjà à la température ordinaire, plus rapidement à chaud; ces chlorhydrates se combinent avec $PtCl^4$ et $AuCl^3$ pour former des *chlorures doubles* plus ou moins solubles, cristallisables et de couleur rouge rubis ou jaune.

Éthylamine, $AzH^2.C^2H^5$. — Liquide incolore, à forte odeur ammoniacale, volatile à 18°,7; vapeur inflammable.

Propylamine, $AzH^2.C^3H^7$. — Liquide incolore, à forte odeur de saumure de harengs; se produit dans la putréfaction de l'ergot de seigle, et possède les mêmes propriétés que son isomère, la

Triméthylamine, $Az(CH^3)^3$, qui existe dans le *Chenopodium vulvaria*, l'*Arnica montana*, le guano, la levure de bière, la pâte de farine putréfiée, et a été trouvée dans les produits de distillation du sang, de l'urine, de la matière grasse du foie, de la saumure de harengs, de l'ergot de seigle, surtout après alcalinisation des produits par la chaux. Elle paraît provenir, dans ces cas, de la décomposition de la *choline*, et par suite de la *lécithine*.

MONAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

Formule générale : $AzH^{3-x}(C^nH^{2n}.OH)^x$. Les amines primaires $AzH^2(C^nH^{2n}.OH)$ nous intéressent seules. Propriétés analogues à celles des précédentes.

CHOLINE ET NÉVRINE

Ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par une molécule d'eau. La *choline*, $C^5H^{15}AzO^2$, spéciale à la bile, se trouve aussi dans le sang, les muscles, le jaune d'œuf, les glandes, et dans les produits de décomposition du cerveau, à côté de la névrine; dans le règne végétal, on l'a retirée du chanvre indien, de la racine d'ipécacuanha, des graines de cotonnier et de faîne; elle paraît identique à l'*amanitine* de certains champignons, et à été préparée par synthèse.

La *névrine*, $C^5H^{13}AzO$, existe seule dans le cerveau frais, et résulte du dédoublement du *protagon* par la baryte; l'hydratation de ses divers sels la transforme en choline, que l'on retire seule de la pulpe cérébrale altérée. Elle se produit dans les premières phases de la putréfaction de la viande (BRIEGER), et a été retirée de l'extrait aqueux des capsules surrénales qui lui doit ses propriétés toxiques.

Choline et névrine paraissent provenir constamment d'un dédoublement de la lécithine.

CHOLINE : $C^5H^{15}AzO^2 = HO.Az(CH^3)^3.C^2H^4OH$.

A été extraite de la bile par STRECKER; WURTZ l'a préparée synthétiquement en faisant réagir la triméthylamine sur la monochlorhydrine du glycol, et décomposant le produit d'addition par l'hydrate d'argent :

$$\underset{\text{Glycol monochlorhydrique}}{OH.C^2H^4.Cl} + \underset{\text{Triméthylamine}}{Az(CH^3)^3} = \underset{\text{Chlorure de choline}}{Cl.Az(CH^3)^3.C^2H^4OH}$$

$$Cl.Az(CH^3)^3.C^2H^4OH + AgOH = AgCl + \underset{\text{Choline}}{HO.Az(CH^3)^3.C^2H^4OH}$$

De cette dernière formule, il résulte que la choline est l'***hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium***.

La choline est un liquide incolore, sirupeux, très alcalin, hygrométrique, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui attire CO^2 de l'air et neutralise les acides en formant des sels bien cristallisés et déliquescents. Elle empêche la coagulation de l'albumine par la chaleur et redissout l'albumine coagulée; la solution se comporte comme l'albuminate de potasse.

La solution aqueuse étendue n'est pas décomposée à 100°, tandis que la choline pure ou concentrée se dédouble, par l'ébullition, en glycol et triméthylamine, ce qui explique la présence de cette dernière dans le sang et dans la bile pourrie :

$$\underset{\text{Choline}}{HO.Az(CH^3)^3.C^2H^4OH} = \underset{\text{Glycol}}{C^2H^4(OH)^2} + \underset{\text{Triméthylamine}}{Az(CH^3)^3}$$

Les oxydants faibles (AzO^3H étendu) transforment la choline en **Oxycholine** $C^5H^{11}AzO^2$:

$$\underset{\text{Choline}}{HO.Az(CH^3)^3.CH^2.CH^2OH} + O^2 = \underset{\text{Oxycholine théorique}}{HO.Az(CH^3)^3.CH^2.COOH}$$

$$+ H^2O = 2H^2O + \underset{\text{Oxycholine anhydre}}{\underline{O.Az(CH^3)^3.CH^2.CO}}$$

L'oxycholine est identique à la **bétaïne** du suc de betterave, du navet encore vert, à la **lycine** du *Lycium barbarum* (p. 282); elle existe en très minime quantité dans les urines normales; c'est une base cristallisée, déliquescente, neutre au tournesol, à saveur fraîche et sucrée, formant des sels cristallisés et hygrométriques, et dépourvue d'action toxique.

L'acide azotique concentré transforme la choline (et l'amanitine) en une base extrêmement vénéneuse, la **muscarine**, principe actif de l'*Agaricus muscarius*, qui se forme également au début des fermentations putrides, et pour laquelle on a proposé les deux formules :

$$HO.Az(CH^3)^3,CHOH.CH^2OH \text{ ou } HO.Az(CH^3)^3,CH^2.CH(OH)^2$$

La choline en solution aqueuse précipite les réactifs généraux des alcaloïdes et forme, avec $PtCl^4$ et $AuCl^3$, des chlorures doubles bien cristallisés. Elle possède

une action toxique analogue à celle de la névrine, mais paraît vingt fois moins active.

Névrine : $C^5H^{13}AzO = HO.Az(CH^3)^3.C^2H^3$.

Se retire du cerveau absolument frais et du *protagon* de Liebreich.

A été préparée synthétiquement par la réaction de la triméthylamine sur le bromure (Hoffmann) ou l'iodure (Wurtz) d'éthylène, et décomposant par l'hydrate d'argent le produit d'addition ainsi obtenu :

$$Az(CH^3)^3 + C^2H^4.I^2 = I.Az(CH^3)^3.C^2H^4I$$

Iodure de triméthyliodéthylène-ammonium

$$I.Az(CH^3)^3.C^2H^4I + 2AgOH = 2AgI + H^2O + HO.Az(CH^3)^3.C^2H^3$$

Névrine

On a pu transformer la choline en névrine (Bœyer) et inversement (Wurtz).

La névrine ne diffère de la choline que par une molécule d'eau en moins, perdue par une déshydratation interne aux dépens du radical *hydroxéthylène* $(C^2H^4.OH)'$ qui devient le *vinyle* $(CH:CH^2)'$, et laisse à la névrine sa fonction basique; cette névrine est donc l'*hydrate de triméthylvinylammonium*.

La névrine est un liquide très alcalin comme la choline; elle forme des sels neutres cristallisés et particulièrement des chlorures doubles d'or et de platine.

La solution de son chlorhydrate précipite les réactifs généraux des alcaloïdes, y compris le tannin qui ne donne rien avec la choline.

La névrine est une base vénéneuse redoutable dont $0^{gr},01$ suffit pour tuer un chat; la mort survient après de la salivation, des sueurs, de la contraction pupillaire, de la diarrhée et des vomissements, des convulsions cloniques, dans le collapsus avec arrêt du cœur en diastole. Son antidote, comme d'ailleurs celui de la muscarine dont elle se rapproche beaucoup par son action physiologique, est l'atropine.

Lécithines

Les lécithines sont des composés très complexes qui renferment, unie à de l'acide glycérophosphorique (p. 220), de la choline[1].

Présence dans l'organisme. — Très répandues dans l'organisme animal, les lécithines existent dans la rétine (2,48 p. 100), les nerfs, le cerveau (de 2 [substance grise] à 11 [substance blanche] p. 100), les muscles, la graisse, le cristallin (0,23 p. 100), les globules de sang et de pus, les spermatozoïdes (1,50 p. 100), la laitance de carpe, le jaune d'œuf (6,80 p. 100), la chair de certains mollusques, le sang (0,26 p. 100), la lymphe, le chyle (0,06 p. 100), la bile, le lait, etc. Elles existent partout où l'on trouve des corps gras phosphatiques. Elles font également partie des tissus végétaux, graines, bourgeons, feuilles, racines, levures, champignons, etc.

On prépare ordinairement les lécithines en partant du jaune d'œuf; des divers procédés imaginés dans ce but nous ne résumerons que le suivant, de Diakonow : Le jaune d'œuf épuisé par l'éther est traité par l'alcool fort et chaud; la solution, refroidie à — 10° laisse cristalliser une lécithine dioléique. Le liquide alcoolique évaporé dans le vide laisse déposer une lécithine distéarique. Enfin l'extrait éthéré, outre l'huile d'œuf, contient une lécithine dipalmitique.

La lécithine est une substance blanche, friable, sans aspect cristallin net, très altérable, qui fond à 90-100°, puis brûle avec flamme fuligineuse, en laissant un charbon acide qui contient de l'acide pyrophosphorique. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, elle se dissout dans l'alcool chaud, le chloroforme, CS^2,C^6H^6, l'éther de pétrole, les huiles grasses; dans la bile, elle est dissoute, comme la cholestérine, par les sels biliaires. Ces solutions sont très instables. L'eau froide la gonfle et la transforme en un empois dans lequel le microscope révèle les *formes* dites *myéliques*, filaments mucilagineux et gouttelettes semblables à ceux de la moelle des nerfs.

1. Ou plutôt de la névrine, dans le cerveau absolument frais.

La lécithine est une base faible qui se combine à tous les acides, même CO^2, ainsi qu'aux bases pour donner des sels cristallisés. Le chlorhydrate forme, avec $PtCl^4$ ou $CdCl^2$, des sels doubles cristallins.

Traitée par SO^4H^2 étendu, en présence de l'éther, la lécithine se dédouble lentement en choline et acide dipalmitoglycérophosphorique :

$$\underset{\text{Lécithine palmitique}}{C^{40}H^{82}AzPhO^9}+H^2O=\underset{\text{Choline}}{C^5H^{15}AzO^2}+\underset{\text{Ac. dipalmitoglycérophosphorique}}{PhO(OH)^2.O.C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^2}$$

Par l'ébullition avec l'eau de baryte, ou sous l'influence de la digestion pancréatique artificielle, la lécithine se décompose en glycérophosphate, oléate, palmitate et stéarate, et en choline :

$$\underset{\text{Lécithine palmitique}}{C^{40}H^{82}AzPhO^9} + 3H^2O = \underset{\text{Ac. phospho-glycérique}}{C^3H^9PhO^6} + \underset{\text{Ac. palmitique}}{2C^{16}H^{32}O^2} + \underset{\text{Choline}}{C^5H^{15}AzO^2}$$

Et comme on rencontre, dans les produits de décomposition, les divers acides gras qui existent dans les graisses de l'économie, on en conclut, avec DIAKONOW qu'il existe plusieurs lécithines qui se rapportent aux trois types de principes gras que l'on trouve dans l'organisme, la palmitine, la stéarine et l'oléine. On peut admettre que le cerveau des mammifères renferme autant de variétés de lécithines, qu'il existe de principes gras de nature différente dans les tissus de l'animal considéré ; et ces lécithines, en se combinant entre elles, peuvent donner naissance à des lécithines mixtes, telles que la lécithine oléomargarique, $C^{42}H^{84}AzPhO^9$, que STRECKER a extraite du jaune d'œuf.

L'étude des produits de dédoublement de la lécithine, sous l'influence de la baryte, permet de la rattacher à l'acide phosphoglycérique, $PhO(OH)^2.O.C^3H^5(OH)^2$, dans lequel un H des oxhydriles phosphoriques est remplacé par le radical de la choline, tandis que deux radicaux d'acides gras sont

substitués aux deux H qui appartiennent à la glycérine, d'où la formule de constitution suivante :

$$PhO \begin{cases} OH \quad O.Az \begin{cases} (CH^3)^3 \\ C^2H^4.OH \end{cases} \\ O.C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^2 \end{cases}$$

de la lécithine palmitique, qui est le *dipalmitoglycérophosphate de triméthylhydroxéthylène-ammonium.*

Les lécithines fonctionnent donc à la fois : — 1° comme des corps gras saponifiables par les bases; — 2° comme des acides : car elles se combinent à KHO et donnent des composés cristallisés bien définis; — 3° comme des bases, puisqu'elles fixent directement CO^2 et donnent, avec HCl, un chlorhydrate qui s'unit à $PtCl^4$ en un chlorure double cristallisé.

Les lécithines existent, répandues dans l'organisme, sous la forme de corpuscules sphériques qui présentent, au microscope polarisant, une croix dont les branches s'élargissent à partir du centre, et dont l'orientation varie avec la position des deux nicols; on a trouvé ces sphéroïdes dans le vitellus d'œufs d'oiseaux, la vésicule ombilicale, le feuillet muqueux du blastoderme, le foie, les capsules surrénales, les cellules des canaux séminifères, etc. On retrouve cette propriété optique dans les diverses espèces de lécithines extraites au laboratoire.

La dissémination de la lécithine dans tout l'organisme et son accumulation spéciale dans le jaune d'œuf et le cerveau, prouvent qu'elle joue un rôle dans le développement des tissus; mais on ne sait rien de son origine, ni de son mode de formation; celle qui existe dans les aliments est absorbée, et l'on ne trouve aucun de ses éléments dans les fèces; d'ailleurs sa présence constante dans le lait est une preuve de son rôle alimentaire. Sa désassimilation paraît peu active et sa proportion reste sensiblement constante dans le cer-

veau. Elle semble se trouver dans l'organisme en combinaison, soit avec la cérébrine (*protagon* de LIEBREICH), soit avec des globulines, par exemple la vitelline du jaune d'œuf.

Protagon. — Sous ce nom, Liebreich désigne un composé phosphoré qu'il a extrait du cerveau frais ; il est brillant léger, incolore, se gonfle au contact de l'eau et ressemble, au microscope, à la goutte de moelle qui sourd de la coupe d'un nerf frais. L'ébullition avec la baryte donne les produits de dédoublement de la lécithine et, en plus, de la cérébrine inattaquable par la baryte.

On n'est pas encore fixé sur la nature du protagon dont la composition centésimale est intermédiaire entre celle de la cérébrine et de la lécithine.

Acide cérébrique ou **Cérébrine.** — Substance exempte de phosphore et contenant 4,68 p. 100 d'azote, que l'on retire par l'alcool absolu bouillant du résidu insoluble dans l'eau chaude de la pulpe cérébrale décomposée par l'eau de baryte concentrée.

La cérébrine est une poudre blanche, légère, non hygroscopique, neutre, inodore et insipide, gonflée par l'eau bouillante dont elle se sépare en flocons par le refroidissement, peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud, combustible avec flamme fuligineuse. Elle se dissout à froid dans SO^4H^2 qui se colore successivement, au contact de l'air humide, en rouge pourpre, violet, puis brun.

Elle est décomposée à l'ébullition, par SO^4H^2 étendu, en **Cétylide**, dont la fusion potassique donne naissance à de l'acide palmitique.

Les formules suivantes montrent les relations hypothétiques qui unissent ces divers composés :

$$\underset{\text{Cérébrine}}{C^{17}H^{33}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Cétylide}}{C^{17}H^{32}O^4} + AzH^3$$

$$\underset{\text{Cétylide}}{C^{17}H^{32}O^4} = CO^2 + \underset{\text{Ac. palmitique}}{C^{16}H^{32}O^2}$$

GUANIDINE ET BASES CRÉATINIQUES

Guanidine. — La guanidine, CH^5Az^3, s'obtient en chauffant la cyanamide (p. 302) avec le chlorure d'ammonium, et décomposant par l'hydrate d'argent le produit d'addition :

$$\underset{\text{Cyanamide}}{CAz.AzH^2} + AzH^4.Cl = \underset{\text{Chlorhydrate de guanidine}}{(AzH){:}C{:}(AzH^2)^2.HCl}$$

$$(AzH){:}C{:}(AzH^2)^2.HCl + AgOH = AgCl + H^2O + \underset{\text{Guanidine}}{(AzH){:}C{:}(AzH^2)^2}$$

La guanidine est donc une carbone-diamide-imide; elle se produit encore dans l'oxydation de la guanine par Cl, et des matières albuminoïdes par MnO^4K.

Masse cristalline, de saveur brûlante, fortement alcaline (base forte monoacide), déliquescente.

Créatine (*méthylglycocyamine*), $C^4H^9Az^3O^2$. — Préparée par synthèse directe de la cyanamide et de la sarkosine ou méthylglycocolle (VOLHARD) :

$$\underset{\text{Cyanamide}}{CAz.AzH^2} + \underset{\text{Sarkosine}}{CH^2(AzH.CH^3).COOH} = \underset{\text{Créatine}}{AzH : C\begin{cases} AzH^2 \\ Az(CH^3).CH^2.COOH \end{cases}}$$

Se trouve dans le plasma musculaire de tous les animaux (1,3 à 2,3 p. 1000 de muscle), dans le cerveau, dans le sang; pas dans l'urine[1], ni dans les organes glandulaires. — Extraite du muscle dans l'une des phases de la préparation de l'acide lactique (p. 257).

Prismes incolores, brillants, contenant 1 aq. qu'ils perdent à 100°, solubles dans 74,4 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther; solution à saveur faiblement amère, neutre au tournesol, forme cependant, avec les acides, des combinaisons cristallisables.

1. Apparaît cependant dans l'urine des chiens nourris exclusivement de viande; on a prétendu aussi qu'elle existerait dans l'urine humaine, dans laquelle la créatinine augmente au contact de l'acide chlorhydrique chaud.

L'ébullition avec les bases la dédouble en sarkosine et urée, qui s'hydrate à son tour et donne CO^2 et AzH^3 :

$$\underset{\text{Créatine}}{C^4H^9Az^3O^2} + H^2O = \underset{\text{Sarkosine}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Urée}}{CH^4Az^2O}$$

La créatine est donc une *Uréide*.

Sous l'influence des acides, elle se déshydrate et se transforme en créatinine :

$$\underset{\text{Créatine}}{C^4H^9Az^3O^2} = H^2O + \underset{\text{Créatinine}}{C^4H^7Az^3O}$$

Une déshydratation analogue doit se produire dans le rein, puisque la créatine du sang est éliminée par les urines qui ne contiennent que de la créatinine.

A côté de la créatine, la viande contient des leucomaïnes très voisines, bases faibles découvertes par Gautier : *xanthocréatinine* $C^5H^{10}Az^4O$, *chrusocréatinine* $C^5H^8Az^4O$, *amphicréatine* $C^9H^{19}Az^7O^4$.

Créatinine, $C^4H^7Az^3O = AzH : C \begin{matrix} \diagup AzH. \\ \diagdown Az(CH^3).CH^2.CO \end{matrix}$ (AzH et CO reliés). — Se trouve dans les urines et non dans les muscles[1] ($0^{gr},6$ à $1^{gr},3$ en 24 heures).

On précipite les urines par un mélange de CaO^2H^2 et $CaCl^2$; le liquide filtré, concentré à sirop, repris par l'alcool fort, additionné d'une solution alcoolique de $ZnCl^2$, et abandonné au froid, laisse se déposer une masse cristalline de créatinine unie au chlorure de zinc, $(C^4H^7Az^3O)^2.ZnCl^2$, qui contient 62,44 p. 100 de créatinine (application au dosage dans l'urine); le sel est décomposé par un courant de H^2S ou par ébullition avec PbO.

Prismes incolores, solubles dans 11,5 parties d'eau, dans 102 parties d'alcool. Base faible quand elle est pure (cendres sans réaction alcaline), déplace cependant AzH^3 de ses combinaisons, mais est neutralisée par une quantité insignifiante de SO^4H^2. La combinaison $(C^4H^7Az^3O)^2.ZnCl^2$, est grenue, mal cristallisée, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans HCl et reprécipitée par l'acétate de soude.

Réactions de la créatinine (et de l'urine fraîche) : 1° Liquide

1. Sauf dans la chair de certains poissons.

+ quelques gouttes de nitroprussiate de soude + KHO : coloration rouge rubis, puis jaune, qui, après addition de $C^2H^4O^2$ et par la chaleur, vire au vert, puis au bleu (Weyl); — 2° Liquide + acide picrique + KHO : coloration rouge intense qui persiste plusieurs heures; la créatine donne un précipité jaune (Jaffé).

Rôle physiologique de la créatine. — La créatine est un produit de dédoublement de la substance du muscle qui en contient d'autant plus qu'il travaille davantage; c'est donc un terme intermédiaire entre les matières albuminoïdes et leur produit de déchet ultime, l'urée, une minime partie seulement arrivant aux urines à l'état de créatinine; en effet, en même temps que la créatine augmente pendant l'activité du muscle, la réaction du plasma, d'alcaline au repos, devient acide, et cette acidité due à l'acide sarcolactique va en croissant à mesure que se développe la sensation de fatigue. Cet acide peut être rattaché logiquement à la créatine, ou plutôt à son produit de dédoublement, la sarkosine, que l'on n'a pas trouvée libre dans l'économie, et qui s'hydraterait à son tour pour donner de l'acide lactique et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Sarkosine}}{CH^2.AzH(CH^3).COOH} + H^2O = \underset{\text{Acide lactique}}{CH^2OH.CH^2.COOH} + AzH^3$$

Cependant l'ingestion de la créatine, pas plus que celle de la créatinine, n'est suivie d'une augmentation de l'urée dans l'urine, les deux corps passant dans l'urine sous la dernière forme.

AMIDES

Représentent l'ammoniaque, AzH^3, simple ou condensée, dont 1/3 de l'hydrogène est remplacé par un radical acide mono, di ou triatomique, et ont pour formules typiques : AzH^2R', Az^2H^4R'', $Az^3H^6.R'''$. Le radical $(AzH^2)'$ se nomme *ami-*

dogène, et fixe directement les acides sur la molécule d'amide pour donner un sel : $R.AzH^2.HCl$.

Chauffées avec de l'eau sous pression à 200°, ou à 100° au contact des bases ou des acides, mais non à froid, toutes les amides s'hydratent et régénèrent le sel ammoniacal dont elles dérivent :

$$\underset{\text{Acétamide}}{C^2H^3O.AzH^2} + H^2O = \underset{\text{Acétate d'ammonium}}{C^2H^3O.O.AzH^4}$$

Les bases déterminent, par réaction secondaire, le dégagement de l'ammoniaque du sel produit.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

Les formules suivantes montrent que ces amides appartiennent à trois types, suivant le lieu et le nombre des substitutions du radical amidogène AzH^2, dans l'acide glycolique $CH^2OH.COOH$.

$CH^2(AzH^2).COOH$	$CH^2OH.CO(AzH^2)$	$CH^2(AzH^2).CO(AzH^2)$
Acide amido-glycolique	Monamide glycolique	Amine amide glycolique

Nous étudierons uniquement les composés amidés répondant à la première de ces formules, c'est-à-dire les monamides acides primaires.

ACIDES AMIDÉS DE LA SÉRIE GLYCOLIQUE

(SÉRIE DU GLYCOCOLLE)

Formule générale : $(AzH^2).C^nH^{2n}.COOH$; cette formule montre que 1H du radical C^nH^{2n+1} des acides gras monoatomiques, $C^nH^{2n+1}.COOH$, s'y trouve remplacé par l'amidogène $(AzH^2)'$; d'où une seconde dénomination renfermant le préfixe de l'acide gras correspondant, avec désinence *amique :* $CH^2(AzH^2).COOH$, glycocolle, *acide amidoglycolique, acide acétamique.* Forment avec les acides et les bases des combinaisons cristallines solubles.

GLYCOCOLLE, $C^2H^5AzO^2 = CH^2(AzH^2).COOH$.

Existe, libre, dans le tissu musculaire de la pectinite d'Amérique, et combiné dans un certain nombre de

composés provenant de l'organisme des animaux d'ordre plus élevé tels que l'**acide hippurique** et l'**acide glycocholique** :

$$C^9H^9AzO^3 + H^2O \text{ (acides chauds)} = C^2H^5AzO^2 + C^7H^6O^2$$

Ac. hippurique — Glycocolle — Ac. benzoïque

$$C^{26}H^{43}AzO^6 + H^2O \text{ (acides à chaud)} = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^5AzO^2$$

Ac. glycocholique — Ac. cholalique — Glycocolle

Produit par la réduction de l'acide urique au moyen de IH, à 160°-170° :

$$C^5H^4Az^4O^3 + 3IH + 5H^2O = C^2H^5AzO^2 + 3AzH^4I + 3CO^2$$

Dans cette opération, l'on obtient en même temps les produits d'hydratation de l'urée, CO^2 et AzH^3.

Prend naissance dans la putréfaction de l'élastine et de la gélatine sous l'influence du pancréas de bœuf; préparé par l'ébullition prolongée de la gélatine avec SO^4H^2 étendu.

Corps solide, incolore, cristallisé, à saveur sucrée, soluble dans 4,3 parties d'eau. Solution légèrement acide, colorée en rouge intense par $FeCl^3$.

L'ingestion du glycocolle est suivie, chez un animal à la ration d'entretien, d'une augmentation dans la sécrétion de l'urée proportionnelle à la quantité du glycocolle ingéré.

Sarkosine (*méthylglycocolle*), $C^3H^7AzO^2 = CH^2(AzH.CH^3).COOH$. — N'a pas encore été trouvée en liberté dans l'organisme.

Produit de dédoublement de la créatine, est isomérique avec la lactamide, l'uréthane et l'alanine.

Bétaïne (*triméthylglycocolle*), $C^5H^{11}AzO^2$, anhydride interne de l'oxycholine (p. 271); — cristaux incolores, neutres, vénéneux; existe dans la betterave, le navet vert, les feuilles du *Lycium barbarum* (Lycine).

En petite quantité dans les urines normales; provient dans ce dernier cas de l'oxydation de la choline dans l'économie.

L'Alanine, $C^3H^7AzO^2 = CH^3.CH(AzH^2).COOH$, se

trouve dans les produits de décomposition des matières albuminoïdes et aurait été reconnue dans le pancréas et la rate (GORUP BESANEZ). On a employé son sel mercurique en injections sous-cutanées, contre la syphilis.

La **Butalanine**, $C^5H^{11}AzO^2 = C^4H^8(AzH^2).COOH$ (*acide valéramique*), existe dans la rate et le pancréas du bœuf.

LEUCINE, $C^6H^{13}AzO^2 = C^5H^{10}(AzH^2).COOH$.

La leucine, *acide caproïamique*, est très répandue dans l'organisme et constitue, avec la tyrosine, un produit de déchet constant des matières albuminoïdes sous les influences les plus diverses : désassimilation physiologique (foie, rate, pancréas, poumons, thymus, glandes salivaires, produits sébacés; suc frais des germes de vesces) et pathologique (sang de la leucémie et de l'atrophie aiguë du foie, urine, bile, pus; squames de l'ichtyose); fermentation bactérienne des matières protéiques (2ᵉ phase de la digestion pancréatique, vieux fromage pourri, gras de cadavre); décomposition, par les acides étendus à l'ébullition ou fusion avec les bases, des albuminoïdes et de leur dérivés : matières gélatinigènes, cornées et épidermiques.

Se prépare en faisant bouillir des rognures de cornes avec SO^4H^2 étendu, saturant par la chaux, filtrant et évaporant à sirop; la tyrosine se dépose la première, la leucine restant dans les eaux mères.

Lamelles blanches, minces, grasses au toucher, solubles dans 49 parties d'eau à 12°, dans 1040 d'alcool, fusibles et volatiles à 170°, décomposées au-dessus en CO^2 et amylamine, $C^5H^4.AzH^2$.

Transformée par $MnO^4K + KHO$ en **acide valérique**, $C^4H^9.COOH$, corps odorant que l'on trouve, à côté de la leucine, dans les débris épithéliaux et qui explique l'odeur de la sueur des extrémités. L'ingestion de la

leucine, chez les chiens, est suivie d'une augmentation d'urée correspondante.

Tyrosine, $C^9H^{11}AzO^3 = CH^2(C^6H^4.OH).CH(AzH^2).COOH$.

Accompagne partout la leucine, et provient de la décomposition des matières albuminoïdes; se trouve dans le pancréas, la rate, le foie, les glandes lymphatiques et salivaires, le thymus, la glande thyroïde; elle augmente dans le foie et la rate dans les cas d'atrophie aiguë, de variole, de fièvre typhoïde, et apparaît aussi dans les urines. Se forme en abondance dans la putréfaction des albuminoïdes, dans leur digestion pancréatique, et dans leur décomposition sous l'influence des acides et des alcalis (voir Leucine, p. 282).

La tyrosine est l'*hydroxyphénylène-alanine,* et sa production dans l'organisme animal se conçoit assez facilement si l'on sait que, dans la digestion pancréatique, il se forme toujours du phénol et de l'acide propionique qui donneraient, par leur union, l'acide hydroxyphénylène-propionique, $CH^2(C^6H^4 OH).CH^2.COOH$, dans lequel la substitution d'un amidogène AzH^2 à un H de C^2H^4 aboutirait finalement à la tyrosine ou *acide hydroxyphénylène-propionamique*, $CH^2(C^6H^4.OH).CH-(AzH^2).COOH$.

Corps solide, cristallisé en fines aiguilles incolores, brillantes et soyeuses, presque insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, solubles dans AzH^3 et les acides étendus, sauf $C^2H^4O^2$. La calcination en dégage une odeur de corne brûlée.

Réactions de la tyrosine. — 1° Évaporée dans le platine avec AzO^3H, laisse un résidu jaune de dinitrotyrosine qui, humecté de soude, devient rouge foncé, et chauffé à nouveau passe au brun (Scherer);

2° Chauffée avec une solution neutre de $(AzO^3)^2Hg$, donne un précipité jaunâtre, qui se colore en rouge cerise au contact d'une trace d'acide azoteux (Hoffmann).

Cette réaction se produisant avec toutes les matières albuminoïdes traitées par le réactif de Millon, Gautier

l'attribue à la présence, dans ces matières, d'un noyau préexistant de tyrosine.

3° Forme, avec SO^4H^2 étendu, un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum soluble est coloré en violet par $FeCl^3$.

La tyrosine ingérée chez l'homme n'apparaît pas dans les urines, qui renferment seulement plus de phénol; chez le chien, on la retrouve en partie dans les urines; dans les cas d'urines alcaptoniques, elle peut contribuer, par sa production exagérée dans l'intestin ou pour toute autre cause, à la formation de l'*acide homogentisique*, qui constitue l'un des principes réducteurs de ces urines (p. 328).

TAURINE, $C^2H^7AzSO^2$.

Nous plaçons ici la taurine qui est un acide amidé de la série thionique, faute de lui trouver une place plus logique; nous y ajouterons l'étude de la cystine.

La taurine ou *acide amido-iséthionique* dérive, comme son isomère l'iséthionamide, de l'acide iséthionique ou hydroxéthylène-sulfureux :

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.AzH^2$
|	|	|
$CH^2.SO^2OH$	$CH^2.SO^2.AzH^2$	$CH^2.SO^2OH$
Ac. iséthionique	Iséthionamide	Ac. amido-iséthionique

La taurine a été trouvée dans les muscles et les poumons de quelques mammifères, dans l'urine du bœuf, le foie et la rate de certains poissons; elle existe aussi dans l'intestin et les excréments, et provient du dédoublement de l'**acide taurocholique** qui accompagne l'acide glycocholique dans la bile; on la prépare d'ailleurs en partant de la bile, bien qu'elle ait été obtenue par synthèse :

$$\underset{\text{Acide taurocholique}}{C^{26}H^{45}AzSO^7} + H^2O \text{ (acides à chaud)} = \underset{\text{Ac. cholalique}}{C^{24}H^{40}O^5} + \underset{\text{Taurine}}{C^2H^7AzSO^3}$$

Prismes volumineux à 4 ou 6 pans, solubles dans 15 p. 100

d'eau froide, plus soluble dans la potasse, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther; se combine aux acides et aux bases, bien qu'elle soit neutre au tournesol et insipide.

Fondue avec $CO^3Na^2 + AzO^3K$, donne un sulfate facilement caractérisé.

La taurine provenant de la bile déversée dans l'intestin grêle est éliminée en partie par les excréments; mais une autre partie, résorbée dans l'intestin, passe dans les urines, soit en nature, soit à l'état d'**acide taurocarbamique**, résultant de son union avec l'acide cyanique formé dans l'organisme (p. 300).

$$\underset{\text{Taurine}}{AzH^2.C^2H^4.SO^2.OH} + \underset{\text{Ac. cyanique}}{OCAzH} = \underset{\text{Acide taurocarbamique}}{AzH^2.CO.AzH.C^2H^4.SO^2OH}$$

CYSTINE, $C^3H^7AzSO^2 = CH^3.C \left\{ \begin{matrix} SH \\ AzH^2 \end{matrix} \right. .COOH$ (?)

Existe dans certains calculs urinaires très rares, d'où on la retire à l'aide de l'ammoniaque qui la dissout; se trouve encore dans des sédiments urinaires, dans l'urine de chien, dans les reins du bœuf.

On rattache la cystine à l'acide amido-lactique, sans avoir pu cependant en réaliser la synthèse; on ignore, d'ailleurs, aussi bien son origine que son rôle dans l'organisme, bien qu'elle doive être un produit de désassimilation des matières albuminoïdes.

Cristaux lamellaires ou hexagonaux, incolores, insolubles dans l'eau, l'alcool, $C^2H^4O^2$, solubles dans les acides et les alcalis. Le soufre y est encore décelé par la fusion avec le nitre, ou par l'ébullition avec une solution potassique de PbO, qui donne un précipité noir de PbS.

AMIDES CARBONIQUES

(RÉTHANES, URÉE ET URÉIDES).

A l'acide carbonique, $CO(OH)^2$, se rattachent deux amides : l'un dérivé du sel ammoniacal acide, est l'*acide carbamique*,

$AzH^2.CO.OH$, l'autre est l'*urée* ou carbonyldiamide, $CO(AzH^2)^2$, qui se rattache au carbonate d'ammonium neutre.

Acide carbamique, $AzH^2.CO.OH$.

L'acide carbamique, encore inconnu, a des éthers nombreux qui constituent le groupe des **Uréthanes**, dont la formule générale est $AzH^2.CO.O(C^nH^m)$, (C^nH^m) étant un radical monoatomique alcoolique ou phénolique quelconque.

Éthyl-uréthane, $AzH^2.CO.O(C^2H^5)$.—Prismes blancs, inodores, sans saveur, très solubles dans l'eau et l'alcool; employé comme hypnotique et sédatif du système nerveux (mais non analgésique), et pour combattre l'action convulsivante de la strychnine et de la picrotoxine (Anrep).

L'**Ural** (*chloraluréthane*) est encore un hypnotique cristallisé à saveur amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dont l'activité est intermédiaire entre celle du chloral et de l'uréthane.

Le **Somnal** (*éthylchloraluréthane*) est un mélange simple de chloral, d'uréthane et d'alcool éthylique prôné comme hypnotique.

Urée, $CH^4Az^2O = CO(AzH^2)^2$.

Se trouve en dissolution, mais en proportion variable et en général très faible (sauf pour l'urine), dans tous les liquides de l'organisme animal. N'existe pas dans le règne végétal.

Parmi ses nombreux modes de production, nous mentionnerons seulement sa synthèse par le cyanate de potassium et le sulfate d'ammonium qui, au lieu de cyanate d'ammonium instable en présence de l'eau, donnent de l'urée, et son extraction de l'urine.

Corps blanc, cristallisé en longs prismes striés et anhydres, de saveur fraîche, soluble dans son poids d'eau froide, dans

5 p. d'alcool froid, dans 1 d'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther, neutre au tournesol.

Sous l'action progressive de la chaleur, l'urée fond à 132°, perd de l'ammoniaque à 150°-160° et donne du biuret [$2CO(AzH^2)^2 - AzH^3 = AzH(CO.AzH^2)^2$] qui se transforme à son tour, au-dessus de 190°, en acide cyanurique en dégageant encore de l'ammoniaque [$3C^2H^5Az^3O^2 - 3AzH^3 = 2C^3H^3Az^3O^3$].

Le **biuret**, $C^2H^5Az^3O^2$, est un corps solide blanc, dont la solution potassique se colore en rouge foncé, par addition très modérée de SO^4Cu (*réaction dite du biuret*).

La solution d'urée n'est pas oxydée par Mn , ni par AzO^3H pur exempt de vapeurs rutilantes.

L'hypobromite de soude la décompose, à froid et rapidement, avec mise en liberté d'Az, les autres produits étant absorbés par le réactif alcalin (procédés de dosage d'YVON, HUFFNER, etc.) :

$$CH^4Az^2O + 3Br^2 + H^2O = CO^2 + 6HBr + Az^2$$

Le réactif de Millon (acides azotique et azoteux) détruit lentement l'urée à froid, toujours avec dégagement d'Az (procédés de dosage de MILLON, BOUCHARD).

$$CH^4Az^2O + AzO^3H + AzO^2H = CO^2 + Az^2 + AzO^3.AzH^4 + H^2O$$

L'urée s'hydrate et régénère le carbonate d'ammonium neutre [$CH^4Az^2O + 2H^2O = CO^3(AzH^4)^2$] dans les conditions suivantes : — 1° action de l'eau sous pression, à 180° (milieu neutre, procédé de dosage de CAZENEUVE et HUGOUNENCQ) ; — 2° à 100°, au contact des bases ou des acides forts ; — 3° sous l'influence des diastases sécrétées par les microbes urophages dont le plus répandu est le *micrococcus ureæ* de van TIEGHEM (fermentation ammoniacale de l'urine ; recherche et dosage de l'urée dans les eaux potables, procédés de MUSCULUS, de MIQUEL).

L'urée forme, avec les acides, des combinaisons cristallines qui gardent exactement le degré d'acidité correspondant à la quantité d'acide qu'ils renferment : $CH^4Az^2O.AzO^3H$; — $CH^4Az^2O.C^2O^4H^2$, etc.

La production d'azotate d'urée peu soluble, dans une urine concentrée par l'évaporation, est utilisée pour l'extraction de l'urée; les cristaux purifiés par cristallisation sont décomposés par le carbonate de baryum; il en résulte une solution d'urée et d'azotate de baryum qu'on évapore à sec et dont on extrait l'urée par l'alcool.

L'urée forme un sel double avec le sel marin (CH^4Az^2O, $NaCl,H^2O$), et donne, dans la solution très étendue de nitrate mercurique, un précipité blanc insoluble et non coloré par la potasse qui contient ($2CH^4Az^2O,(AzO^3)^2Hg,3HgO$) [procédé de dosage de LIEBIG]. — Réaction du furfurol (p. 268).

Origine et mode de production de l'urée dans l'organisme. — Il est certain, *a priori*, que l'urée qui est le plus abondant des produits d'excrétion azotés, dérive des matières albuminoïdes. Une petite quantité provient du dédoublement par hydratation de ces dernières; mais comme les autres produits de cette hydratation disparaissent en très grande partie; comme l'ingestion d'acides amidés tels que le glycocolle, la sarkosine, l'alanine, la leucine, l'asparagine augmentent la proportion d'urée excrétée; comme d'autre part, dans l'atrophie aiguë du foie, la leucine, la tyrosine et d'autres produits amidés passent dans l'urine qui n'en contient pas normalement, en même temps que l'urée disparaît en grande partie, on est en droit d'en conclure que les produits azotés fournis par l'hydratation de l'albumine sont oxydés à leur tour et transformés en urée, puisqu'on ne les trouve pas dans l'urine normale.

On tend aujourd'hui à admettre que l'oxydation des matières albuminoïdes aboutit à CO^2 et AzH^3; le carbonate d'ammonium ainsi formé donnerait de l'urée par déshydratation. En effet, Drechsel a constaté dans le sang l'existence de traces de carbamate d'ammonium, terme intermédiaire entre le carbonate et l'urée; puis, l'ingestion des sels ammoniacaux est suivie d'une aug-

mentation dans la proportion d'urée excrétée; enfin, l'administration, à des chiens, de carbonate d'éthylamine a été suivie de l'excrétion d'un peu d'éthylurée.

Où se forme l'urée? il est naturel d'admettre que son point de départ étant l'albumine en voie de rétrogradation, elle doit se former dans tous les organes et tissus dont les éléments se désassimilent; on la rencontre en effet dans la lymphe, et elle s'accumule dans le sang après l'extirpation des reins : ce qui n'est pas pour prouver que le rein est, comme on l'a voulu, le siège de la production de l'urée. D'autres physiologistes se basant sur ce que le foie est le siège d'une active désassimilation, sur la diminution notable de l'urée dans l'urine de l'atrophie aiguë du foie, enfin, sur l'augmentation de l'urée dans le sang des veines sus-hépatiques des chiens dans le foie desquels on faisait passer du sang additionné de carbonate ammonique, ont soutenu de leur côté que l'urée se formerait principalement dans le foie.

KAUFMANN vient de démontrer (1894) l'exactitude de cette assertion ; il a trouvé aussi que tous les organes renferment plus d'urée proportionnellement que le sang.

D'après A. GAUTIER (1894), le protoplasma des cellules du foie, par un phénomène d'hydratation et de réduction, dédoublement des matières albuminoïdes en urée et produits divers qui seraient ensuite plus ou moins complètement oxydés par la partie périphérique des cellules.

ACIDE URIQUE, $C^5H^4Az^4O^3 = CO\left\langle\begin{array}{l} AzH—C{=}O \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C—AzH \\ \quad\quad\;\; \| \\ AzH—C—AzH \end{array}\right\rangle CO$

Se trouve dans l'urine à l'état d'acide libre et surtout d'urates acides, dans les calculs vésicaux, les sédiments

urinaires briquetés; en petite quantité à l'état d'urate alcalin dans le sang, le plasma musculaire, les diverses sécrétions (salive; mucus nasal, pharyngien, bronchique, utéro-vaginal), les reins, la rate, le cerveau, les poumons, le foie; à l'état d'urate de soude dans les concrétions articulaires de la goutte, dans les nodosités du rhumatisme noueux, dans les excréments des oiseaux (guano des oiseaux de mer), des amphibies, des serpents et des insectes (souvent, ici, urate ammonique).

Extrait du guano, des calculs vésicaux, etc., par ébullition avec la potasse; on le précipite par HCl de la solution potassique filtrée.

Corps blanc, cristallisé avec 2 aq. en prismes à 4 pans, rhomboèdres, losanges, etc.; dans l'urine, les cristaux sédimentaires d'acide urique sont colorés en jaune, rouge ou brun, par du pigment entraîné. Soluble dans 14 à 15 000 parties d'eau froide, dans 1 800 d'eau bouillante (la solution rougit le tournesol), insoluble dans l'alcool et l'éther. Par la calcination, donne une odeur cyanée et ammoniacale.

Réduit par IH en glycocolle avec perte d'AzH^3 et CO^2 (STRECKER) :

$$\underset{\text{Ac. urique}}{C^5H^4Az^4O^3} + 3IH + 5H^2O = \underset{\text{Glycocolle}}{C^2H^5AzO^2} + 3AzH^4I + 3CO^2$$

Inversement, obtenu par synthèse en faisant réagir l'urée sur le glycocolle à 200-230° (HORBACZEWSKI) :

$$C^2H^5AzO^2 + 3CH^4Az^2O = C^5H^4Az^4O^3 + 3AzH^3 + 2H^2O$$

Acide bibasique faible, neutralisé par les alcalis qui le dissolvent (sauf l'ammoniaque); également dissous par les solutions aqueuses de sels neutres, carbonates, lactates, acétates, phosphates, borates alcalins, qui donnent un sel acide et un urate acide plus soluble que l'acide libre (application au traitement de la gravelle urique par les eaux alcalines, les sels végétaux, le régime végétal).

Les solutions alcalines un peu concentrées d'acide urique réduisent la liqueur cupro-potassique (cause d'erreur dans la recherche de la glucose).

Évaporé dans une capsule avec un peu d'acide azotique, l'acide urique et ses sels donnent un résidu jaune ou rouge, que les vapeurs d'ammoniaque colorent en pourpre (*réaction de la murexide* ou **purpurate d'ammonium**).

L'acide nitrique froid dédouble l'acide urique en urée et alloxane que les bases dédoublent elle-même, à l'ébullition, en une nouvelle molécule d'urée et en acide mésoxalique :

$$\underset{\text{Acide urique}}{C^5H^4Az^4O^3} + O + H^2O = \underset{\text{Urée}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Alloxane}}{C^4H^2Az^2O^4}$$

$$\underset{\text{Alloxane}}{C^4H^2Az^2O^4} + 2H^2O = \underset{\text{Urée}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Acide mesoxalique}}{C^3O^5H^2}$$

$$\underset{\text{Alloxane}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{(H^2S)}{H^2} + 2AzH^3 = 2H^2O + \underset{\text{Purpurate d'ammonium}}{C^8H^4Az^5O^6.AzH^4}$$

L'acide urique est donc un terme intermédiaire entre les matières protéiques de l'organisme humain et les termes ultimes de leur désassimilation, CO^2,H^2O, et urée, en laquelle il finit par se transformer avec abandon d'un résidu ternaire, l'**acide mésoxalique**, $C^3O^5H^2 = CO:(COOH)^2$, qui ne diffère de l'acide oxalique que par un CO en plus; ce qui peut expliquer, d'une part, la présence fréquente des cristaux d'oxalate de chaux dans les sédiments briquetés du rhumatisme goutteux, et, d'autre part, la simultanéité quelquefois observée de la gravelle urique et oxalique, toutes deux ayant pour cause fondamentale une insuffisance dans les oxydations.

Urates. — Les urates neutres alcalins sont solubles dans l'eau; les sels terreux sont moins solubles, mais les urates acides comparés aux urates neutres sont moins solubles pour les sels alcalins, plus solubles pour les sels terreux, ainsi que le montre le tableau suivant :

SOLUBILITÉ DANS L'EAU FROIDE DE L'ACIDE URIQUE ET DES URATES

Acide urique exige	15 000 p.	Urate acide de K	780 à 800
Urate neutre de K	44 à 50	Urate acide de Na	1 100 à 1 200
Urate neutre de Na	77	Urate acide de AzH^4	1 800
Urate neutre d'AzH^4	inconnu.	Urate acide de Ca	603
Urate neutre de Ca	1 500	Urate acide de Li	368
Urate neutre de Mg	2 700		

L'urine normale renferme les sels acides, que l'on rencontre aussi dans les **sédiments briquetés**, avec leurs formes cristallines caractéristiques pour chacun.

La solubilité relativement grande de l'urate acide de chaux explique sa rareté dans les dépôts urinaires. Les sédiments briquetés uratiques ne se produisent que dans une urine acide, par le refroidissement après l'émission, et se redissolvent facilement dans le liquide porté à 40°. L'urine alcaline donne naissance à un dépôt blanc de phosphates terreux, dans lequel on trouve aussi, et alors seulement, des cristaux d'urate acide d'ammonium. De tous les urates acides, le plus soluble est celui de lithine; de là l'emploi des eaux lithinées, du carbonate et des sels divers de lithine à l'intérieur, dans le traitement de la diathèse urique.

Origine et mode de formation de l'acide urique. — L'acide urique est un produit intermédiaire de l'oxydation des matières protéiques dont le terme ultime est l'urée ; en effet, l'acide urique se dédouble lui-même en urée et en uréides; puis on en a réalisé la synthèse par union de l'urée avec les éléments du glycocolle; enfin la proportion en augmente, dans les urines, dans les affections fébriles et certains troubles respiratoires, et alors il peut être accompagné d'une quantité anormale d'oxalate de chaux.

Cependant, chez les oiseaux qui sont le siège de phénomènes respiratoires si intenses, la sécrétion boueuse ne contient presque que de l'acide urique et des urates; on n'explique pas le fait en faisant remarquer que la consistance de cette excrétion, due à une absence d'eau, s'accommode bien de la présence de l'acide urique peu soluble, et que si l'oxydation des matières albuminoïdes s'arrête à la phase d'acide urique pour une partie, une autre partie subit une

oxydation plus complète, l'azote étant excrété à l'état gazeux. D'ailleurs, chez les chiens placés dans une atmosphère raréfiée, la diminution des phénomènes d'oxydation ne se traduit pas par une augmentation de l'acide urique des urines, mais par un accroissement de l'urée qui tient à une suractivité des phénomènes d'hydratation.

La présence de l'acide urique dans le sang, les muscles, et les organes divers, la formation de dépôts cristallins d'urates de soude dans les articulations des goutteux, consécutive à une production exagérée de cet acide, sont la preuve que, comme l'urée, il ne prend pas naissance dans le rein, mais dans l'intimité même des divers tissus en voie de désassimilation. L'extirpation des reins ou la ligature des uretères, chez les serpents et les oiseaux dont les excrétions sont si riches en acide urique, est suivie de l'apparition de quantités considérables d'acide urique dans les vaisseaux lymphatiques et les divers tissus.

Il existe une corrélation inverse entre le volume de l'excrétion urinaire et la quantité d'acide urique qu'elle contient par 24 heures ; les grands buveurs d'eau fabriquent moins d'acide urique (Bouchardat).

XANTHINE, HYPOXANTHINE, GUANINE, ETC.

A l'acide urique se rattachent trois composés que l'on trouve à côté de lui dans l'organisme, mais en très faible quantité; ce sont la *xanthine*, $C^5H^4A^4O^2$, la *sarcine* ou *hypoxanthine*, $C^5H^4Az^4O$, et la *guanine*, $C^5H^5Az^5O$. Les deux premiers ont été obtenus par l'action réductrice de H naissant sur l'acide urique.

La **xanthine**, $C^5H^4Az^4O^2$, peut être envisagée comme l'acide ureux; on la trouve dans l'urine, le muscle

(0,25 à 0,15 p. 100), dans les glandes, foie, pancréas, etc.; elle apparaît dans l'urine après l'usage de bains sulfureux (réducteurs?), se trouve quelquefois dans le guano, et forme de très rares calculs de la vessie constitués par des couches brunes ou roses emboîtées les unes dans les autres et séparées par des zones blanches. On l'a trouvée dans le thé.

Pure, elle est incolore et se distingue de l'acide urique par sa solubilité dans l'ammoniaque. Traitée par AzO^3H qu'on évapore à chaud, elle laisse un résidu d'un beau jaune pur et vif, qui devient rouge, puis pourpre au contact de la soude ou de la potasse.

L'**hypoxanthine**, **sarcine**, $C^5H^4Az^4O$, cristallisée en fines aiguilles incolores, peut aussi être considérée comme l'acide hypo-ureux; elle existe dans les muscles et les glandes, dans l'urine leucémique, le sang, la moelle des os, le thé, les graines de lupin, et accompagne presque toujours la xanthine dont elle possède la réaction de coloration.

La **guanine**, $C^5H^5Az^5O$, blanche et amorphe, existe dans le foie, le pancréas, les glandes salivaires, les écailles d'ablettes, le guano d'où on la retire, l'extrait de viande, certaines concrétions de la viande de porc malade.

Elle se rattache aux composés précédents par sa transformation en xanthine sous l'influence de l'acide azoteux :

$$C^5H^5Az^5O + AzO^2H = C^5H^4Az^4O^2 + H^2O + Az^2$$

et donne encore la même réaction de coloration.

Xanthine, hypoxanthine et guanine sont des produits de désassimilation qui paraissent provenir principale ment de la **nucléine** de tous les noyaux cellulaires

Cette nucléine est une substance azotée et phosphorée, insoluble dans tous les dissolvants neutres, acides ou basiques étendus, réfractaire à l'action des sucs digestifs du suc gastrique, à fonction acide, qui se trouve, unie à la protamine ou à l'adénine, dans le sperme, la caséine, le cerveau, le jaune d'œuf et surtout les globules de pus. Son rôle physiologique est encore inconnu.

Deux alcaloïdes végétaux dérivent de la xanthine : l'un, la *théobromine*, $C^5H^2(CH^3)^2Az^4O^2$, est la diméthylxanthine (p. 388); l'autre, la *caféine*, $C^5H(CH^3)^3Az^4O^2$, est la méthylthéobromine ou triméthylxanthine.

L'**adénine**, $C^5H^5Az^5,3H^2O$, cristallisée en paillettes ou aiguilles incolores, accompagne les bases précédentes dans les produits de désassimilation des nucléines des noyaux cellulaires; on la trouve dans les feuilles de thé, la levure de bière, la rate, le foie, les diverses glandes et surtout le pancréas, ainsi que dans les ganglions lymphatiques et l'urine des leucocythémiques. Base faible, à solution aqueuse neutre au tournesol, elle forme des sels bien cristallisés.

Elle est, à l'hypoxanthine, ce que la guanine est à la xanthine.

A côté de la guanine vient se placer la **carnine**, $C^7H^8Az^4O^3$,aq., neutre, incolore et cristallisée, qui existe dans le muscle et l'extrait de viande.

Elle ne diffère de l'hypoxanthine que par les éléments de l'acide acétique en plus [$C^5H^4Az^4O + C^2H^4O^2 = C^7H^8Az^4O^3$], et se transforme en sarcine sous l'influence des oxydants.

NITRILES

Les **nitriles** sont des dérivés de AzH^3 dont les 3 H sont remplacés par un radical triatomique d'acide monobasique. Ex. : $\underset{\text{Acétonitrile}}{CH^3.C\vdots Az}$. — Cette formule permet d'envisager les

nitriles comme les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques : $Az \vdots C.C^2H^5$.
Cyanure d'éthyle

Les alcalis bouillants les hydratent et régénèrent le sel ammoniacal auquel ils se rattachent.

Les **Carbylamines** sont des isomères des nitriles qui renferment le groupement (C:Az)—, distinct de celui ($Az \vdots C$)— des nitriles, et que les alcalis dédoublent, à chaud, en acide formique et monamine du radical acoolique :

$$\underset{\text{Ethylcarbylamine}}{C{:}Az.C^2H^5} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique}}{CHO.OH} + \underset{\text{Ethylamine}}{AzH^2.C^2H^5}$$

Nous avons à étudier, dans les nitriles, les dérivés cyanogénés ou prussiques.

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS OU PRUSSIQUES

Tous ces composés renferment le radical (CAz)′, monoatomique comme Cl,Br, d'où la notation spéciale Cy′ qu'on lui donne encore.

Isoméries : Le radical cyanogène, résultat de l'union de C di ou tétratomique avec l'azote triatomique, présente plusieurs isoméries auxquelles se rattachent les divers composés prussiques, comme le montre le tableau suivant :

1) $Az \vdots C$— — Orthocyanogène (Carbonitrile)
- $Az \vdots C$—H — Acide cyanhydrique
- $Az \vdots C$—R — Cyanures (nitriles) vrais de Wurtz, métalliques ou alcooliques
- $Az \vdots C$—OH — Acide cyanique (inconnu)
- $Az \vdots C$—OR+ — Cyaniates vrais, Alcoolique, de Cloez
- $Az \vdots C$—SH — Acide sulfocyanique (inconnu)

2) : C : Az— — Pseudocyanogène (Carbimide, inconnu)
- : C : Az—R — Isocyanures alcooliques Carbylamines de Gautier
- et : C : Az—Ag — Cyanure d'argent
- O : C : Az—H — Acide isocyanique libre
- O : C : Az—R — Isocyanates métalliq. et alcooliq. (carbimides de Wurtz)
- S : C : Az—H ou R+ — Ac. sulfocyanique libre isosulfocyanates, sénévols naturels (sulfocarbimides)

3) $(CAz)^n$ — Paracyanogène

Modes de production. — Les dérivés prussiques et princi-

palement l'acide cyanhydrique et les cyanures se forment dans un grand nombre de circonstances; nous ne citerons que les cas suivants :

1° Action de CO sur AzH^3 au rouge ($AzC.AzH^4$ des eaux de condensation du gaz d'éclairage);

2° Calcination d'une matière organique azotée (C,Az) avec un alcali (CO^3K^2, cendres de bois). — *Applications :* recherche de AzCK dans les cendres d'un foyer, en cas d'infanticide par carbonisation; présence de $CAz.AzH^4$ dans l'huile animale de Düppel obtenue par la distillation sèche des os ou de la gélatine.

3° CyH existe dans le suc de la racine du *Jatropha Manihot*, dans le produit de la distillation avec la vapeur d'eau des feuilles ou des noyaux concassés de certaines rosacées (eau de laurier-cerise et eau d'amandes amères), et provient du dédoublement de l'amygdaline sous l'influence de l'émulsine (p. 242).

Cyanogène, $(Cy)^2$ ou (AzC-CAz).

Gaz incolore, à odeur d'amandes amères, combustible avec flamme pourpre, très toxique, obtenu par calcination de Cy^2Hg; soluble dans l'eau (4 vol., 5), dans l'alcool (23 vol.), dans la potasse.

Acide cyanhydrique, CyH ou Az.CH.

Préparé, d'après Gay-Lussac, en décomposant Cy^2Hg par HCl, en présence de AzH^4Cl (Bussy et Buignet) :

$$\underset{\text{Cyanure de mercure}}{Cy^2Hg} + 2HCl + AzH^4Cl = 2CyH + \underset{\text{Sel d'Alembroth}}{HgCl^2.ClAzH^4}$$

D'après Pessina, décomposition, à chaud, du cyanure jaune par SO^4H^2 très étendu :

$$\underset{\text{Cyanure jaune}}{2Cy^6FeK^4} + 3SO^4H^2 = 6CyH + 3SO^4K^2 + \underset{\text{Bleu de Williamson}}{Cy^6Fe^2K^2}$$

La solution aqueuse de CyH obtenue est titrée, puis

étendue exactement à 1/100 (Codex); ou bien déshydratée sur $CaCl^2$, redistillée, et l'acide anhydre condensé dans un mélange réfrigérant.

On emploie les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères qui doivent être titrées, leur richesse variant de 0,07 à 0,10 de CyH p. 100. Le calcul établit que 17 milligrammes d'amygdaline, mélangés à de l'émulsine, donnent 1 milligramme de CyH.

Liquide incolore, à odeur d'amandes amères, combustible avec flamme violette, de D = 0,697, solidifié à -16°, volatil à 26°,1, inaltérable quand il est pur, se décomposant souvent spontanément quand il contient d'autres acides. Acide faible, se combine à KHO, à HgO, mais est déplacé par CO^2 de ses sels alcalins.

Extrêmement vénéneux, le premier symptôme de l'intoxication par son inhalation est une sensation de constriction très pénible du larynx; *dose toxique* pour l'homme, $0^{gr},05$ en une fois, bien que $0^{gr},10$ aient pu ne pas amener la mort. — Employé comme calmant dans les affections nerveuses, ainsi que certains de ses sels.

Réactions de CyH : — 1° solution + KHO + SO^4Fe + $FeCl^3$ (à chaud) + HCl, précipité de bleu de Prusse (sensible à 1/50 000); — 2° AzO^3Ag, précipité blanc de Cy Ag soluble dans AzH^3, insoluble dans AzO^3H (sensible à 1/250 000); — 3° teinture de gaïac + SO^4Cu, coloration bleue (SCHŒNBEIN, sensible à 1/300 000); — 4° évaporé avec $(AzH^4)^2S^2$ + AzH^3 jusqu'à décoloration, résidu coloré en rouge sang par $FeCl^3$ (sulfocyanate ferrique, sensible à 1/4 000 000).

CYANURES, CyM', Cy^2M''. — Sels cristallisés ou amorphes; saveur et odeur cyanée seulement pour les alcalins. Sont solubles : les cyanures alcalins, terreux et de mercure. — Par la chaleur, les cyanures alcalins sont indécomposables; Cy^2Hg se décompose en Cy^2 et Hg; les cyanures métalliques donnent Az, métal et C (ou carbure métallique); — SO^4H^2 concentré en dégage CO, avec trace seulement de CyH (qui se dégage seul sous l'influence de SO^4H^2 très étendu ou de HCl). — Les solutions donnent les réactions du bleu de

Prusse, du cyanure d'argent, du sulfocyanure ferrique.

Cyanure de potassium, CyK. — Cristaux cubiques, à odeur prussique forte (CyH déplacé par CO^2), déliquescents, à réaction alcaline; fixe facilement O pour donner CyOK; est un réducteur puissant; employé pour dissoudre les sels d'argent non réduits en photographie, les taches d'argent sur les doigts [$2CyK + Ag + H^2O = \underset{\text{Cyanure double soluble}}{CyAg.CyK} + KHO + H$], pour préparer les bains de dépôts galvaniques (Ag, Au, Cu, Zn, etc.);

Extrêmement vénéneux, a causé de nombreux accidents souvent mortels.

Cyanure de zinc, Cy^2Zn. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides minéraux dilués (très toxique);

Antispasmodique et antirhumatismal.

Cyanure de mercure, Cy^2Hg. — Sel blanc, cristallisé, soluble dans l'eau et l'alcool; toxique par CyH et Hg; forme, avec $HgCl^2$:

Le **sel de Cailliot**, $HgCl^2.Cy^2Hg$, qui a été employé dans le traitement de la syphilis.

CYANURES DOUBLES. — Les cyanures métalliques insolubles se dissolvent dans les cyanures alcalins en formant des sels doubles cristallisables : $Cy^2Ni.2CyK$; — $Cy^2Fe.4CyK$, qui se partagent en 2 groupes, d'après l'action des acides étendus :

1° *Cyanures doubles, stables, non toxiques*; — la solution, traitée par HCl, donne un précipité spécial à fonction acide, sans action toxique, et contenant tout le cyanure métallique (Fe, Cr, Mn, etc.) :

$$\underset{\text{Ferrocyanure de potass.}}{Cy^2Fe,4CyK} + 4HCl = 4KCl + \underset{\text{Ac. ferrocyanhydrique}}{Cy^2Fe,4CyH}$$

Ces cyanures ne sont pas toxiques.

2° *Cyanures doubles, instables, toxiques*; — les solutions sont dédoublées, par HCl, en cyanures qui subissent séparément l'action de l'acide (Ag, Cu, Ni, Zn) :

$$\underset{\text{Nichelocyan. de potass.}}{Cy^2Ni,2CyK} + 2HCl = Cy^2Ni + 2KCl + 2CyH$$

Le cyanure métallique est reprécipité et le sel alcalin, devenu libre, perd son acide cyanhydrique.

Cette décomposition se produisant dans l'estomac, ce genre de cyanures doubles est toxique

Ferrocyanure de potassium, $(Cy^6Fe)''K^4$ ou $Cy^2Fe.4CyK$. — Gros cristaux jaunes à 3 aq. (*Cyanure jaune*) qu'il perd à 100° en devenant blanc; calciné à l'abri de l'air, perd Az et donne CyK mélangé à un carbure de fer. Calciné à l'air, donne un cyanate COAzK. La solution jaune clair, traitée par HCl, donne un précipité d'*acide ferro-cyanhydrique*, Cy^6FeH^4, qui bleuit rapidement à l'air; — par SO^4Fe, précipité blanc verdissant rapidement à l'air en s'oxydant (ferrocyanure ferreux, $Cy^6Fe.Fe^2$); — par $FeCl^3$, précipité de bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique, $(Cy^6Fe)^3 Fe^4$).

Le **bleu de Prusse**, insoluble dans l'eau, peut y être soluble dans certaines conditions de préparation; il se dissout dans l'acide oxalique (encre bleue, toxique par l'acide); KHO le décompose en oxyde ferrique avec régénération du cyanure jaune. Il n'est pas influencé par les acides étendus, ni par Cl (distinction des outremers et de l'indigo). Inoffensif.

Ferricyanure de potassium, $(Cy^6Fe)^2K^6$ ou $(Cy^6Fe — Cy^6Fe)''K^6$, préparé en oxydant la solution de cyanure jaune par Cl. — Volumineux cristaux anhydres, rouge rubis, dont la solution est brun foncé verdâtre et s'altère peu à peu à la lumière, en donnant un précipité bleu; cette solution donne, avec HCl, un précipité d'*acide ferricyanhydrique*, $(Cy^6Fe)^2H^6$; — par SO^4Fe, précipité *bleu de Turnbull* (ferricyanure ferreux, $(Cy^6Fe)^2Fe^3$); — par $FeCl^3$, simple coloration verte sans précipité. En présence des alcalis, fonctionne comme agent d'oxydation, et transforme PbO en PbO^2 :

$$\underset{\text{Cyanure rouge}}{(Cy^6Fe)^2K^6} + 2KHO = \underset{\text{Cyanure jaune}}{2Cy^6FeK^4} + H^2O + O$$

ACIDE CYANIQUE ET CYANATES

L'acide cyanique vrai, oxycarbonitrile, Az⋮C.OH, est inconnu et se transforme instantanément en acide isocyanique, oxycarbimide, O:C:AzH, le seul qui existe en liberté sous 3 états polymères, OCAzH, $O^2C^2Az^2H^2$ et $O^3C^3Az^3H^3$; ce dernier est l'*acide tricyanique* (voir Urée, p. 287) que la distillation sèche scinde en 3OCAzH. L'acide isocyanique est lui-

même très instable, et sa solution aqueuse se décompose facilement en CO^2 et AzH^3.

Isocyanate d'ammonium, $OCAz.AzH^4$. — Stable seulement en l'absence d'eau et préparé par combinaison de OCAzH et AzH^3 secs. La double décomposition, en présence de l'eau froide, de l'isocyanate de potassium OCAzK et de $SO^4(AzH^4)^2$ donne, non l'isocyanate, mais son isomère, l'urée, $CO(AzH^2)^2$.

ACIDE SULFOCYANIQUE ET SULFOCYANATES

Combinaisons analogues aux dérivés isocyaniques précédents, se rattachant à l'acide isosulfocyanique ou sulfocarbimide, SCAzH.

Modes de production : — 1° État naturel : SCAzK dans la salive et les divers liquides de l'économie animale; essence de moutarde, isosulfocyanate d'allyle ($SCAz.C^3H^5$) ; — 2° Décomposition au rouge des matières organiques ($SCAz.AzH^4$ des eaux de condensation du gaz d'éclairage);

3° $CS^2 + 4AzH^3$ (solut. alcool.) $= (AzH^4)^2S + SCAz.AzH^4$; — 4° $2CAzH + S^2(AzH^4)^2$ chauffés jusqu'à décoloration du polysulfure $= H^2S + 2SCAz.AzH^4$.

L'acide sulfocyanique et ses sels en solution aqueuse, par $FeCl^3$ mais non $(C^2H^3O^2)^3Fe'''$, donnent une couleur rouge sang qui ne disparaît pas par HCl, mais par les azotites alcalins.

Les sels ne sont toxiques que par le métal qu'ils renferment.

Acide isosulfocyanique, SCAzH. — Liquide incolore, volatil à 85° ou 102°,5 (?), soluble dans l'eau et l'alcool, entraîné par la vapeur d'eau à 100°;

Existe dans la salive mixte et ne paraît pas plus toxique pour l'homme que pour les animaux.

Isosulfocyanate de potassium, SCAzK, réactif de coloration des sels ferriques; passe inaltéré dans les urines.

Isosulfocyanate d'ammonium, $SCAz.AzH^4$. — Sel blanc,

cristallisé, retiré des eaux de condensation du gaz de houille, déliquescent. Plus stable que l'isocyanate correspondant, doit être porté à 150°-170° pour se transformer en son isomère, la **sulfo-urée** $CS(AzH^2)^2$, à laquelle HgO enlève S pour donner la **cyanamide**, $CAz.AzH^2 + HgS + H^2O$.

Isosulfocyanate mercurique, $(SCAz)^2 Hg''$. — Poudre blanche, obtenue par double décomposition entre SCAzK et $(AzO^3)^2Hg$. Agglomérée en trochisques, brûle en prenant un volume énorme et des formes bizarres; vendue comme jouet d'enfant sous le nom de *serpents de Pharaon*, est dangereuse comme sel mercuriel et par les vapeurs qui résultent de sa combustion. Son ingestion est suivie d'accidents très semblables à ceux que provoque le sublimé corrosif et a pu être mortelle (OUCHINSKY).

Isosulfocyanate d'allyle, $SCAz.C^3H^5$, essence de moutarde, sénévol naturel (p. 216).

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES. — On connaît les dérivés haloïdes du carbonitrile: AzC.Cl, AzC.Br, AzC.I.

Iodure de cyanogène, CyI. — Longues aiguilles très fines et incolores, obtenues par sublimation d'un mélange de Cy^2Hg et I ou de CyAg et I renfermé en un tube scellé et chauffé par le bas (pièce à conviction de l'empoisonnement par CyH).

NITROPRUSSIATE DE SOUDE, $Cy^5(AzO)Fe.Na^2,2aq$. — Cristaux prismatiques rouge rubis, dont la solution brunâtre, non colorée par H^2S libre, donne une coloration bleue avec les sulfhydrates alcalins, et pourpre avec les sulfures neutres.

Il ne paraît pas être toxique; du moins il n'a jamais donné lieu à un empoisonnement.

III. COMPOSÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Des hydrures de carbone qui font partie de la série aromatique, le plus important par le nombre de ses dérivés est la benzine dont on a fait le pivot de la série tout entière. Quelle que soit la formule que l'on adopte pour la benzine, hexagonale (KÉKULÉ), prismatique (LADENBURG), ou octaédrique (THOMSEN), on est toujours conduit, par une projection convenable, à représenter la benzine par la figure hexagonale suivante :

```
              H (1)
              |
              C
 (6) H\    /     \\    /H (2)
       C             C
       ||            |
       C             C
 (5) H//   \     //    \H (3)
              C
              |
              H (4)
```

Dans cette formule, deux substitutions simultanées de radicaux peuvent se produire aux places marquées 1 et 2, 1 et 3, 1 et 4, 1 et 5, 1 et 6, desquelles les positions 1 et 2, 1 et 3, 1 et 4 sont seules réellement isomériques, par suite de la symétrie de la formule moléculaire, et portent les noms distinctifs de *ortho* (1 et 2), *méta* (1 et 3), *para* (1 et 4) :

Xylène $C^6H^4(CH^3)^2$ = { Orthoxylène $C^6H^4.CH^3{}_{(1)}CH^3{}_{(2)}$; Métaxylène $C^6H^4.CH^3{}_{(1)}CH^3{}_{(3)}$; Paraxylène $C^6H^4.CH^3{}_{(1)}CH^3{}_{(4)}$

GROUPE DES CARBURES BENZÉTHYLIQUES

C^nH^{2n-6} (avec n=6 au minimum)

BENZINE, $C^6H^6 = C^6H^5.H$

Existe en abondance dans l'huile légère, volatile au-dessous de 150°, du goudron de houille, d'où on la retire par des congélations et des fusions successives.

La benzine pure ou *benzol* est un liquide incolore, d'odeur agréable, de D=0,884, volatil à 80°,5, solide au-dessous de 0°; les cristaux fondent à 4°,45; insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, l'éther; inflammable, elle brûle avec flamme fuligineuse; c'est un bon dissolvant des graisses, résines, essences, etc. L'acide sulfurique de Nordhausen se combine directement avec elle en donnant l'*acide phényl* ou *benzosulfonique*, la benzine étant considérée comme l'hydrure du radical monoatomique *phényle* $(C^6H^5)'$:

$$C^6H^5.H + SO^2(OH)^2 = H^2O + \underset{\text{Ac. phénylsulfonique}}{C^6H^5.SO^2.OH}$$

MONONITROBENZINE, $C^6H^5.AzO^2$.

Liquide oléagineux, jaune clair, produit de l'action de l'acide nitrique fumant sur la benzine, à odeur voisine de celle des amandes amères, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, de D=1,209, vol. à 213°. Additionnée de potasse alcoolique et d'un peu de soufre, elle donne peu à peu une coloration rose.

Est employée dans la parfumerie commune sous le nom d'*essence de Mirbane*. Doit être sévèrement proscrite de tous les produits alimentaires (eaux-de-vie, bonbons, poudre de réglisse, etc.), à cause de ses propriétés toxiques. A dose un peu forte, son ingestion est suivie de vertiges, maux de tête, convulsions; la mort survient dans le coma. Les symptômes peuvent tarder à cause de la lenteur d'absorption du produit. A l'autopsie, les poumons et la dure-mère sont engorgés; le sang et l'urine exhalent l'odeur du toxique.

ANILINE, PHÉNYLAMINE, $C^6H^5.AzH^2$.

Se trouve dans le goudron de houille et dans les produits de distillation de l'indigo; préparée en grandes quantités en réduisant la nitrobenzine par H naissant (Fe, Zn ou Sn + HC ou $C^2H^4O^2$) :

$$C^6H^5.AzO^2 + 3H^2 = C^6H^5.AzH^2 + 2H^2O$$

Liquide incolore, brunissant rapidement à l'air (se ré-

sinifie), oléagineux, très réfringent, à odeur spéciale désagréable et saveur âcre et brûlante; D=1,024; volatile à 182°,5; presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les essences, les huiles. Neutre au tournesol et cependant base énergique; forme, avec les acides, des sels cristallisés et solubles, précipite les oxydes métalliques et déplace l'ammoniaque de ses sels.

Réactions de l'aniline : — 1° Solution aqueuse d'aniline + hypochlorite alcalin sans excès, prend une teinte foncée bleu violet sale, qui devient violet pur par agitation avec de l'éther; — 2° dissoute dans SO^4H^2 en excès, un cristal de $Cr^2O^7K^2$ y produit une belle coloration bleu intense, virant au violet par addition d'eau; — 3° réaction de la phénylcarbylamine, $CAz.C^6H^5$ (p. 199).

Action physiologique. — L'inhalation des vapeurs d'aniline, dans l'industrie, n'a pas de conséquences fâcheuses; les ouvriers qui la manipulent constamment montrent souvent une coloration violette des lèvres, des oreilles, des doigts, des ongles et de la sueur, ce que l'on doit attribuer à un produit d'oxydation spécial de l'aniline.

L'ingestion expérimentale, chez les animaux ou dans un but de suicide, s'accompagne de phénomènes gastro-intestinaux des plus violents; elle agit d'abord comme paralysant du système nerveux central, puis provoque successivement de l'ictère hématique et de l'hémoglobinurie; la destruction des globules sanguins, en proportion énorme (jusqu'aux 3/4), occasionne une prostration et une anémie intense. L'aniline, éliminée par les urines, leur communique son odeur, bien qu'elle s'y trouve à l'état de sulfate de paramidophényle, $SO^4H_{(1)}.C^6H^4.AzH^2_{(4)}$.

Acétanilide, $C^8H^9AzO = C^6H^5(AzH.C^2H^3O)$. — Poudre cristalline blanche, combustible, peu soluble dans l'eau froide (5 p. 100), soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, neutre au tournesol.

La solution alcoolique donne la réaction de la phénylcarbylamine; — la solution dans HCl, bouillie puis refroidie, donne par Cl une coloration bleue; — la solution aqueuse + $FeCl^3$, ne se colore en brun clair qu'à chaud.

Employée à l'intérieur comme antipyrétique, d'où le nom d'**antifébrine**, et pour combattre l'élément douleur dans les maladies nerveuses. *Doit être maniée avec les plus grandes précautions*, car elle produit facilement la cyanose, le rasch et l'irritation gastro-intestinale comme l'antipyrine, et détermine l'apparition de la méthémoglobine dans le sang, puis dans l'urine. Éliminée par les urines à l'état de sulfate de paramidophényle, et caractérisée par AzH^3 qui y développe une coloration bleue (*indophénol*).

Orthométhylacétanilide, $C^9H^{11}AzO = CH^3_{(1)}.C^6H^4.AzH(C^2H^3O)_{(2)}$. Poudre cristalline, blanche, inodore, insipide, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool ou l'eau alcalinisée.

Employée, sous le nom d'**exalgine**, comme analgésique beaucoup plus actif que l'antipyrine, est aussi antipyrétique; ne produit ni cyanose, ni rasch, ni irritation gastrique. A haute dose, poison de l'axe cérébro-spinal, détermine la mort en quelques minutes par paralysie des muscles respiratoires et asphyxie.

Phénétidine, $C^8H^{11}AzO = C^2H^5.O.C^6H^4.AzH^2$, benzine monoéthoxylée et monoamidée; antithermique très toxique, duquel dérivent l'*acet-phénétidine*, $C^{10}H^{13}AzO^2 = C^6H^4(O.C^2H^5)$-$(AzH.C^2H^3O)$, des trois isomères de laquelle on emploie seulement la

Paracetphénétidine, $C^6H^4(O.C^2H^5)_{(1)}(AzH.C^2H^3O)_{(4)}$. — Paillettes cristallines blanches ou légèrement rosées, inodores, insipides, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, insolubles dans les acides, les alcalis, les sucs digestifs; — colorée en rouge, à chaud, par $FeCl^3$, en vert par SO^4Cu; — la solution chlorhydrique chaude, + $Cr^2O^7K^2$, prend une coloration rose, puis rouge rubis foncé; — solution

chlorhydrique refroidie + eau de Cl, coloration rouge ou rose.

Usitée, sous le nom de **phénacétine**, comme antipyrétique et surtout analgésique, agit aussi comme léger diurétique ; éliminée très rapidement par les urines où elle apparaît déjà 1 heure 1/4 après son ingestion ; inoffensive et sans action nuisible sur le rein.

Amidoparacet-phénétidine, **Phénocolle**, C^6H^4 .$(O.C^2H^5).(AzH.CO.CH^2.AzH^2)$, dont les sels (acétate, benzoate, chlorure, etc.), tous solubles, jouissent d'une action thérapeutique plus rapide que la phénacétine.

Paracetméthylphénétidine, $C^6H^4(OCH^3)_1AzH.C^2H^3O)_4$. — Poudre cristalline, blanche, inodore, peu soluble dans l'eau, encore antipyrétique et antinévralgique, plus soluble mais plus toxique que la phénacétine.

Phénényluréthane(*Euphorine*),$(C^6H^5)AzH^2.CO.O(C^2H^5)$. — Cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'eau alcoolisée, employés comme antipyrétique plus actif que l'antipyrine, et comme analgésique, contre les douleurs du rhumatisme articulaire.

Acétylparaoxyphényluréthane, $CH^3.CO.O.C^6H^4$. $AzH.CO.O.C^2H^5$. — Cristaux incolores et inodores, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 87° ; antithermique et surtout analgésique (*Neurodine*) à peu près inoffensif.

Éthoxyparaphénylacétyluréthane, $C^2H^5O.C^6H^4$. $Az.C^2H^3O.CO.OC^2H^5$. — Aiguilles blanches, inodores et insipides, fusibles vers 86-88°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

La solution sulfurique incolore est colorée par AzO^3H en rouge brun virant à l'orange clair, par CrO^3 en vert jaunâtre sale fugace.

Non analgésique, mais antithermique moins actif

cependant que la phénacétine (*Thermodine*) et également moins toxique[1].

Matières colorantes dérivées de l'aniline. — L'aniline entre dans la préparation d'un grand nombre de matières colorantes très riches de tons, qui ont détrôné les couleurs végétales. Le plus important de ces dérivés est la **rosaniline** ou **fuchsine**, préparée en oxydant par AsO^4H^3 l'aniline du commerce, mélange d'aniline et de toluidine homologues :

$$\underset{\text{Aniline}}{C^6H^5.AzH^2} + \underset{\text{Toluidine}}{2CH^3.C^6H^4.AzH^2} + O^3 = \underset{\text{Rosaniline}}{C^{20}H^{21}Az^3O} + 2H^2O$$

L'arséniate de rosaniline, dissous dans l'eau et traité par NaHO, donne un précipité de rosaniline mélangée de pararosaniline $C^{19}H^{19}Az^3O$.

Rosaniline et *pararosaniline* sont des bases triacides, cristallisables en prismes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool en rouge, moins dans l'éther (incolore), qui se combinent aux acides pour former des sels cristallisables dont les mono-acides sont les plus stables. La **fuchsine ordinaire** est le mono-chlorhydrate, quelquefois l'acétate du mélange des deux bases : cristallisée en prismes avec reflet verdâtre des élytres de cantharides; poudre rouge foncé, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool; les solutions d'un rouge intense, à pouvoir colorant énorme, teignent directement en rouge vif le fulmicoton et les fibres animales; malheureusement, toutes les couleurs d'aniline s'effacent assez vite sous l'influence des radiations solaires.

La rosaniline sert en teinture, mais aussi à colorer les vins, sirops, etc. L'expérience démontre qu'elle peut retenir de sa préparation un peu d'arsenic qui la rend dangereuse; cependant Cazeneuve a démontré qu'après 20 ans de manipulation constante de la fuch-

1. Les divers antithermiques ou analgésiques qui précèdent dérivent tous du **paramidophénol**, $OH_{(1)}.C^6H^4.AzH^2_{(4)}$, composé toxique, antithermique, produisant la méthémoglobinhémie, dont la toxicité diminue à mesure que sa formule se complique par suite de substitutions, aux H de OH phénolique et de l'amidogène, de groupements éthyliques, acétyliques, éthylcarboniques, qui conservent au groupe fondamental son activité antipyrétique.

sine (tamisage), un ouvrier n'avait subi aucune atteinte à sa santé.

A la rosaniline se rattachent des matières colorantes de teintes différentes, qui en dérivent par des substitutions diverses aux H des groupements AzH^2 : ainsi *rosaniline triméthylée*, base du violet Hoffmann, *rosaniline triphénylée*, base du bleu de Lyon; *dichlorométhylate de triméthylrosaniline* + $ZnCl^2$, vert lumière, etc.

La solution saturée à froid du violet Hoffmann dans l'eau constitue une encre violette à copier (pantographe).

Les couleurs d'aniline sont antiseptiques, surtout à l'égard des microbes du pus (**pyoctanines**); les violets et les jaunes sont les plus efficaces; le violet de méthyle sert en chirurgie, les jaunes (auramine) sont employés dans les affections oculaires : ulcère de la cornée, blépharite, conjonctivite, phlyctènes et eczéma des paupières. Elles servent encore en histologie à colorer certains éléments cellulaires : violet de méthyle fixé par les noyaux des globules de pus.

TOLUÈNE (*méthylbenzol*), $C^7H^8 = C^6H^5.CH^3$.

C'est l'homologue supérieur de la benzine, à côté de laquelle il existe dans le goudron de houille; il se trouve aussi dans le baume de Tolu.

Les autres homologues supérieurs du benzol n'ont pas d'intérêt médical.

PHÉNOLS

Les phénols résultent de la substitution de 1, 2 ou 3 OH à autant d'H fixés directement sur la chaîne fermée C^6 de la benzine, dans laquelle on introduit ainsi des caractéristiques d'alcool tertiaire ou carbinols $\equiv$ COH.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES, $(C^nH^{2n+1}).C^6H^4.OH$.

Existent dans les huiles de goudron de houille volatiles au-dessus de 150°; préparés à l'état de pureté à l'aide des hydrocarbures benziniques.

Ces phénols se combinent facilement et instantanément aux alcalis en solution aqueuse, pour donner des phénates solubles dont le phénol est déplacé par les acides et même par CO^2.

La fonction phénol (OH fixé directement sur C^6) est décelée en général par une réaction de coloration avec $FeCl^3$.

Phénol, acide phénique, $C^6H^6O = C^6H^5.OH$.

Se trouve dans le castoreum, dans l'urine des herbivores à l'état d'acide phénylsulfurique, sous la même forme dans l'urine de l'homme, après absorption du phénol à l'intérieur ou par des pansements superficiels, et à la suite de l'ingestion de corps organiques qui renferment le groupement phényle $(C^6H^5)'$; produit dans la putréfaction des matières albuminoïdes et dans la digestion pancréatique (100 grammes d'albuminoïdes donnent au maximum 1gr,5 de phénol). Existe en forte proportion dans les huiles de goudron de houille, bois ou résines.

Extrait des huiles moyennes de goudron de houille, volatiles de 150 à 200°, qu'on agite avec une solution de KHO qui s'empare des phénols (donne le *phénol Bobœuf*); la solution alcaline, précipitée par HCl, donne un mélange de phénols dont on sépare $C^6H^5.OH$ par distillation fractionnée.

L'acide phénique pur cristallise en longues aiguilles incolores, se colorant souvent en rose à l'air, à odeur caractéristique non désagréable, saveur âcre et caustique, de $D = 1,0597$, fusible à 40°,5, volatil à 182°,3, très peu soluble dans l'eau (4,5 p. 100 pour le phénol du goudron, 8,5 p. 100 pour le produit pur de synthèse), plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool, la glycérine, l'acide acétique, soluble dans les

bases alcalines avec formation de **phénates** cristallisables; coagule l'albumine.

Réactions de la solution aqueuse. — 1° $FeCl^3$, coloration violette (sensible à 1/2000); — 2° eau de Br, précipité blanc de tribromophénol (dosage par pesée, sensible à 1/43000); — 3° 1/4 de volume d'AzH^3 et quelques gouttes de $(ClO)^2Ca$ au 1/20, ou d'eau bromée récente, coloration bleue, lente mais stable (sensible à 1/10000); — 4° un peu de ClONa + 1 goutte d'aniline, coloration bleue, lente mais stable, virant au rouge par les acides (sensible à 1/66000); — 5° réactif de Millon, coloration rouge sang, persistant à chaud.

Le phénol est un antiseptique puissant qui a été longtemps en vogue dans le pansement de Lister; en solution alcoolique au 1/10e, il sert à l'antisepsie des instruments de chirurgie. On l'a employé à l'intérieur (associé à l'alcool et l'essence de menthe), en solution glycérinée pour injections sous-cutanées (DÉCLAT), et en solution huileuse (10 0/0) comme spécifique des brûlures. Il est éliminé par les urines sous la forme de phénolsulfates; absorbé à haute dose, les urines se colorent en brun et il peut survenir des accidents d'intoxication. Appliqué localement, le phénol est un élément caustique qu blanchit l'épiderme et les tissus quand il est concentré.

Dérivés sulfoconjugués du phénol. — 1° **Acides ortho et para-phénolsulfoniques**, $HO.C^6H^4.SO^3H$. — Obtenus en faisant réagir le phénol sur SO^4H^2 concentré; donnent, eux et leurs sels, des colorations violettes avec $FeCl^3$.

L'acide *ortho* est un corps solide, de couleur rosée, d'odeur spéciale non désagréable, soluble en toute proportion dans l'eau et l'alcool, très peu caustique bien qu'il blanchisse l'épiderme, de toxicité presque nulle, antiseptique encore plus puissant que le phénol, employé en médecine sous le nom de *sulfocarbol*, d'*aseptol*, d'*acide sozolique*.

L'**acide diiodoparaphénolsulfonique**, *sozoiodol*, $HO.C^6H^2I^2.SO^3H$, libre ou à l'état salin, a été préconisé comme un

succédané de l'iodoforme, pour le pansement des plaies et le traitement des dermatoses et des brûlures.

2° **Acide phénylsulfurique**, $C^6H^5.O.SO^2.OH$. — Inconnu en liberté; préparé à l'état salin en maintenant longtemps, à 72°, une solution concentrée de $SO^4KH + C^6H^5OK$. Ne donne aucune réaction avec $FeCl^3$.

Son sel sodique existe dans l'urine des herbivores (0,913 de phénol dans l'urine de cheval), et apparaît en quantité un peu notable dans celle de l'homme après usage interne ou externe du phénol.

Acide picrique (*acide trinitrophénique*) $C^6H^2.(AzO^2)^3.OH$.— Produit de l'action de AzO^3H sur le phénol. Corps solide, cristallisé, jaune, fusible à 122°,5, qui déflagre ou se volatilise suivant les précautions prises, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau acidulée par un acide organique (acétique, citrique), soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Ses solutions possèdent un pouvoir tinctorial intense, et colorent directement en jaune pur la laine et les matières azotées, plumes, poils, etc. Saveur très amère (amer de WELTER), entre dans certains amers pour bières. Donne, avec les bases, des sels, **picrates**, qui détonent violemment sous l'influence du choc ou de la chaleur.

Réactions de la solution aqueuse : — 1° par SO^4K^2, précipité grenu de picrate de K jaune; — 2° solution ammoniacale de SO^4Cu, pp. vert (picrate de Cu, sensible à 1/5 000); — 3° évaporée avec KHO contenant un peu de $(AzH^4)^2S$, coloration rouge intense d'*acide picramique*, $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2OH$ (sensible à 1/4 000); — 4° coagule l'albumine, même à l'état de traces (réactif d'ESBACH pour l'analyse des urines).

Bromol, $C^6H^2(Br)^3OH$. — C'est le tribromophénol (p. 311); poudre blanc jaunâtre, d'odeur spéciale non désagréable, de saveur douceâtre et astringente, insoluble dans l'eau.

A une faible toxicité, joint un pouvoir antiseptique considérable qui explique son emploi en chirurgie. On a proposé, dans le même but, le **monochlorophénol** liquide et le **trichlorophénol** solide.

CRÉSYLOLS, $C^7H^8O = CH^3.C^6H^4.OH$.

Homologues supérieurs du phénol, à côté duquel ils existent dans le goudron de houille et dans le phénol impur; aussi passent-ils dans les urines à l'état de *crésylolsulfates*, à la suite de l'absorption de ce phénol. Les **crésylates alcalins** constituent le principe actif des liquides antiseptiques, solubles et inoffensifs, *Lysol*, *Créoline*, *Solvéol*, employés en gynécologie et pour les soins de la toilette.

THYMOL, $C^{10}H^{13}.OH = C^6H^3.OH_{(1)}.C^3H^7{}_{(2)}.CH^3{}_{(5)}$.

Existe dans l'essence de thym (1/2 environ).

Cristaux rhombiques volumineux et incolores, à odeur particulière, douce, saveur piquante et poivrée, fusibles à 44°, volatils à 230°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, les alcalis (**thimates**); non corrosif.

Caractères de la solution : — 1° $FeCl^3$, pas de coloration; — 2° eau de Br, trouble sans précipité ; — 3° AzH^3 + ClONa, coloration verte; — 4° ClONa + aniline, coloration bleue; — 5° réactif de Millon, coloration rouge violet disparaissant à l'ébullition.

Employé comme antiseptique pour l'usage externe et pour les soins hygiéniques (dentifrice, eau de toilette, etc.).

Thimacétine, *phénacétine* du thymol; poudre cristalline, incolore, peu soluble dans l'eau, anti-névralgique et hypnotique.

Aristol (*dithymol-biiodé*), $C^{20}H^{24}I^2O^2$. — Précipité rouge brun amorphe, à 45 p. 100 d'I, obtenu en mélangeant une solution alcaline de thymol et une solution d'I dans IK; inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, soluble dans les corps gras, altérable à la lumière.

Antiseptique chirurgical, succédané de l'iodoforme; préconisé aussi contre les affections cutanées : psoriasis, mycosis, lupus, etc.

On désigne aujourd'hui, sous le nom d'*Aristols*, les dérivés iodés de plusieurs autres phénols, tels que phénol, résorcine, carvacrol, ac. salicylique, naphtol β; l'**Europhène** est l'iodure d'isobutylorthocrésylol.

PHÉNOLS DIATOMIQUES, $C^6H^3(C^nH^{2n+1})(OH)^2$.

Possèdent deux fois les propriétés générales des phénols monoatomiques.

PYROCATÉCHINE (*orthodioxybenzol*), $C^6H^4.OH_{(1)}OH_{(2)}$.

Existe dans les feuilles vertes et les fruits de la vigne sauvage, et dans l'urine de cheval; c'est une des substances réductrices que l'on trouve quelquefois dans l'urine humaine, et que l'on désigne par le nom générique d'*Alcaptone*.

Obtenue par la distillation sèche de toutes les variétés de tannins colorés en vert par $FeCl^3$, se trouve avec son homologue supérieur, l'homopyrocatéchine, dans la suie. — Préparée facilement en traitant par IH son éther méthylique, le *gaïacol*.

Corps solide, cristallisé en aiguilles incolores, soluble dans l'eau, l'alcool et les alcalis; la solution aqueuse est colorée en vert par $FeCl^3$, et *réduit la liqueur cupro-potassique*.

Gaïacol, $C^6H^4(OCH^3)_{(1)}OH_{(2)}$. — Cristaux prismatiques, blancs, à saveur sucrée, de $D = 1,14$, fusibles à 28°,5, volatils à 205°,1, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Le liquide volatil vers 200 à 207°, extrait par distillation fractionnée de la créosote de hêtre, n'est pas pur; sa solution dans AzH^3, traitée par l'hypochlorite de Ca à chaud, se colore en

bleu ; la solution alcoolique est colorée en vert, puis en violet, par $FeCl^3$, en rouge pourpre par SO^4H^2 ; c'est lui qui, sous le nom de *gaïacol*, est connu comme antiseptique, et employé, dissous dans une huile végétale, en injections hypodermiques contre la tuberculose pulmonaire ; il passe dans les urines sous la forme d'acide sulfoconjugué de la pyrocatéchine.

RÉSORCINE (*métadioxybenzol*), $C^6H^4.OH_{(1)}OH_{(3)}$.

Préparée par la fusion potassique des gommes résines. Cristaux incolores, inodores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse ne réduit pas la liqueur de Fehling ; elle est colorée en bleu violet par $FeCl^3$.

Propriétés thérapeutiques multiples : antiseptique moins toxique que le phénol, employé dans les affections cutanées, dans l'uréthrite, dans les affections de l'intestin ; antiputride à la dose de 1 à 2 p. 100 d'eau ; action topique cicatrisante dans la diphtérie et sur les ulcérations tuberculeuses du larynx ; antipyrétique et analgésique. Éliminé par les urines à l'état de dérivé sulfoconjugué, en trois jours.

HYDROQUINONE (*paradioxybenzol*), $C^6H^4(OH)_{(1)}\,OH_{(4)}$.

Produit d'oxydation de l'aniline, et d'hydratation de l'**arbutine** qui est un glucoside extrait des feuilles de raisins d'ours :

$$\underset{\text{Arbutine}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{Hydroquinone}}{C^6H^6O^2} + C^6H^{12}O^6$$

Cristaux aiguillés blancs, qui jaunissent à la lumière, solubles dans l'eau, l'alcool et les alcalis.

Jouit également de propriétés antiseptiques et antipyrétiques.

Orcine (*dioxytoluol*), $C^7H^8O^2 = C^6H^3.CH^3_{(1)}.OH_{(3)}OH_{(5)}$.

Produit de dédoublement de l'érythrine des lichens à orseille. Cristaux incolores, devenant roses à l'air; solution aqueuse, de saveur sucrée, colorée en violet par $FeCl^3$.

Créosol, $C^8H^{10}O^2 = C^6H^3(CH^3)(OCH^3)OH$. — Éther monométhylique de l'orcine; existe à côté de son homologue inférieur, le gaïacol, dans la créosote de hêtre. Liquide incolore, très réfringent, à odeur agréable, saveur brûlante et aromatique, de D = 1,089, volatil à 219°, coloré en rose ou rouge brun à l'air; soluble dans 80 parties d'eau, très soluble dans l'alcool, et les alcalis; la solution alcoolique est colorée en vert grisâtre par SO^4H^2, et en bleu virant au brun par $FeCl^3$.

Antiseptique, employé en solution huileuse pour injections sous-cutanées, ou en solution aqueuse dans le savon amygdalin, pour lavements, dans la tuberculose.

La **créosote**, volatile de 190 à 210°, mélange complexe et variable dans ses proportions de divers phénols du goudron de bois parmi lesquels prédominent le créosol et le gaïacol, est plus ordinairement employée comme antiseptique que le créosol pur; elle coagule l'albumine, agit comme hémostatique et sert également comme caustique dans le traitement des caries dentaires. Elle conserve les corps putrescibles et éloigne les insectes (viandes fumées). La solution alcoolique, traitée par $FeCl^3$, donne une coloration vert émeraude, décolorée par H^2O.

Le **créosotal**, carbonate de créosote, est un liquide jaune ambré, visqueux, d'odeur et saveur faibles, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et contenant 9/10 de créosote; dépourvu d'action irritante, il traverse l'estomac et se dédouble dans l'intestin où la créosote est absorbée sur place. Usages internes.

PHÉNOLS TRIATOMIQUES, $C^6H^2(C^nH^{2n+1})(OH)^3$.

Pyrogallol (*trioxybenzol*), $C^6H^3(OH)^3{}_{(1,2,3)}$. — Produit de la distillation sèche de l'acide gallique qui perd CO^2 (p. 328). — Aiguilles blanches, volatiles à 210°, à saveur amère, solubles dans l'eau et les alcalis. La solution alcaline brunit rapidement à l'air, en absorbant O. La solution aqueuse est colorée en bleu un peu violacé par SO^4Fe, et en bleu, vert, puis rouge grenat par $FeCl^3$, elle réduit les sels d'Au, Hg, Ag.

Possède une action toxique que l'on a expliquée par son avidité pour l'oxygène, qui empêcherait l'hématose.

A la suite des phénols, nous placerons l'inosite $C^6H^{12}O^6$, qui renferme le noyau C^6 de la benzine, chaque C appartenant à un groupement d'alcool secondaire (= CHOH), ce qui fait de l'inosite un alcool hexatomique secondaire.

INOSITE, $C^6H^{12}O^6 = (CHOH)_6$.

Existe dans les muscles, notamment le cœur (*sucre musculaire*), les poumons, le foie, la rate, les reins, quelques urines pathologiques; — est identique à la *phaséomannite* des pois sucrés qui est très répandue dans le règne végétal et que l'on a trouvée dans le chou, les feuilles de noyer, de chêne, le moût de raisin, et surtout dans les plantes grimpantes.

On l'obtient facilement, aujourd'hui, en épuisant simplement par l'alcool à 60-70°, bouillant, les feuilles de noyer qui, par kilogr., en renferment près de 3 grammes. La solution chaude laisse déposer l'inosite par refroidissement.

Tables rhomboïdales ou petits cristaux prismatiques, incolores, chatoyants et nacrés, à saveur sucrée, et efflorescents; contiennent 2aq. qu'ils perdent complètement à 100°; solubles dans 10 p. d'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, ils se dissolvent cependant dans l'alcool à 70° bouillant; sans action sur la lumière polarisée, elle ne réduit pas

la solution cupro-potassique, ne fermente pas alcooliquement, en d'autres termes, *ne possède aucun caractère des sucres* autre que la saveur, qui explique seule l'ancienne dénomination de sucre musculaire.

La solution aqueuse est précipitée par le sous-acétate de plomb, et non par le sel neutre; la coloration verte qu'elle donne avec la solution cupro-potassique disparaît par le refroidissement; évaporée à siccité au bain-marie avec AzO^3H, puis additionnée d'un mélange de $CaCl^2 + AzH^3$, l'inosite se colore en rose par évaporation ménagée (SCHÉRER).

Confondue longtemps avec les glucoses, malgré ses caractères absolument différents, l'inosite a été étudiée longuement par MAQUENNE et TANRET qui, par l'étude de ses produits de décomposition sous l'influence des réducteurs et des oxydants, ont démontré qu'elle n'est ni une aldéhyde, ni une acétone, mais l'hexahydrure d'hexa-oxybenzine identique avec le **dambose** :

$$\left(= C \begin{matrix} / H \\ \backslash OH \end{matrix}\right)^6$$

MAQUENNE et TANRET ont découvert, pour l'inosite, des isoméries physiques analogues à celles de l'acide tartrique (p. 264), et réunies dans le tableau suivant :

	POUVOIR ROTATOIRE, α [D]	ETAT NATUREL
Inosite inactive, libre.	O	Organes animaux et végétaux et dambonite $(CHOH)^4:(CH.O[CH^3])^2$.
Inosite de pinite.	Anhydre, + 65°; hydratée, + 55°.	Pinite $(CHOH)^5:CHO(CH^3)$.
Inosite de québrachite.	Anhydre, — 65°; hydratée, — 55°.	Québrachite $(CHOH)^5:CHO(CH^3)$.
Racémo-inosite.	O	Mélange *aa* des deux précédentes.

ALCOOLS DE LA SÉRIE BENZYLIQUE

Formule générale : $C^6H^{5-n}(OH)^n.CH^2OH$.

Alcool benzylique, $C^7H^8O = C^6H^5.CH^2OH$. — Liquide incolore, oléagineux, très réfringent, d'une odeur aroma-

tique, dont l'éther *benzoïque*, $C^6H^5.CO.O.C^7H^7$, existe dans les *baumes de Pérou et de Tolu*, et l'éther cinnamique, $C^8H^7.CO.O.C^7H^7$, dans le *styrax*.

Alcool orthoxybenzylique, $C^7H^8O^2 = C^6H^4(OH)_{(1)}CH^2OH_{(2)}$. — Alcool-phénol qui n'est autre que la **saligénine,** que l'on obtient par le dédoublement de la **salicine,** sous l'influence de l'émulsine ou de la salive :

$$\underset{\text{Salicine}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{Saligénine}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}$$

et par l'hydrogénation de l'hydrure de salicyle, $C^7H^6O^2$.

Tables nacrées, solubles dans 15 parties d'eau; solution colorée en bleu par $FeCl^3$.

Salicine, $C^{13}H^{18}O^7$. — Glucoside extrait de l'écorce de saule et de peuplier; petits cristaux aiguillés blancs, à saveur très amère et action fébrifuge, soluble dans l'eau et dans l'alcool; a été employée contre l'influenza.

Solution aqueuse lévogyre, dédoublée par l'émulsine en saligénine et glucose, et par les acides étendus à 50°, en **salirétine,** C^7H^6O, et glucose.

La salicine est dissoute et colorée en rouge sang par SO^4H^2; $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$ l'oxydent et la décomposent en CO^2, acide formique et hydrure de salicyle à odeur caractéristique. A servi à falsifier le sulfate de quinine.

Elle se forme encore dans le dédoublement, sous l'influence des bases étendues, de la **populine,** benzoyl-salicine, $C^{20}H^{22}O^8$, que l'on retire de l'écorce de peuplier et des feuilles du tremble :

$$\underset{\text{Populine}}{C^{13}H^{17}O^7.C^7H^5O} + H^2O = \underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Salicine}}{C^{13}H^{18}O^7}$$

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE BENZYLIQUE

Correspondent aux alcools que l'on vient de passer en revue.

Aldéhyde benzoïque, $C^7H^6O = C^6H^5.CHO$. — Produit de dédoublement de l'**amygdaline,** $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, glucoside cristallisé des amandes amères qui en contiennent 3 0/0,

sous l'influence de l'**émulsine** des amandes douces et amères, en présence de l'eau :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + H^2O = \underset{\text{Hydrure de benzoyle}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydr.}}{CAzH} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Préparée en oxydant le chlorure de benzyle, $C^6H^5.CH^2Cl$, par $(AzO^3)^2Cu$.

Liquide incolore, très réfringent, à odeur caractéristique (*essence d'amandes amères*), de saveur brûlante, D = 1,05, volatil à 179°.4, soluble dans 30 parties d'eau, très soluble dans l'alcool, inoffensif quand il est bien privé de CyH (par rectification sur HgO) ; se transforme rapidement, à l'air, en cristaux d'acide benzoïque.

Les eaux-de-vie de noyaux de fruits contiennent souvent un peu d'acide cyanhydrique dont la présence peut expliquer quelques accidents consécutifs à l'ingestion de ces produits.

Aldéhyde toluylique, $C^6H^4(CH^3).CHO$. — Liquide à odeur d'amandes amères, qui fait partie de l'essence de Tolu.

Aldéhyde oxybenzoïque, $C^7H^6O^2 = C^6H^4.OH_{(1)}CHO_{(2)}$. — Phénol-aldéhyde qui n'est autre que l'*aldéhyde salicylique* ou **hydrure de salicyle**. Forme la majeure partie de l'essence de reine des prés (*Spirea ulmaria*) ; — prend naissance dans l'oxydation de la salicine, de la saligénine et de la populine par $Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$. — Liquide huileux incolore, qui brunit à l'air, d'odeur aromatique et saveur brûlante, de D = 1,17, volatil à 196°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les alcalis (acide salicyleux). Solution colorée en violet par $FeCl^3$.

Il possède une action antiseptique beaucoup plus énergique que celle de l'acide salicylique ; a été employé pendant la guerre russo-turque de 1877 contre la pourriture d'hôpital et pour le pansement des plaies de mauvaise nature, sous forme de glycérolé et de solutions aqueuses et alcooliques.

Aldéhyde méthylprotocatéchique, $C^8H^8O^3 = C^6H^3.CHO_{(1)}(OCH^3)_{(3)}OH_{(4)}$. — C'est la **vanilline**, principe odorant de la vanille qui en contient de 1,5 à 2,5 p. 100 (*givre* des gousses),

que l'on prépare encore par l'oxydation de l'eugénol, $C^{10}H^{12}O^2$, (p. 332) ou de la coniférine. — Cristaux aiguillés, très fins, incolores, à odeur caractéristique exaltée par la chaleur. Le produit artificiel est 50 fois plus odorant que le produit naturel; peu soluble dans l'eau (100 p.), soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther; la solution donne une coloration bleu violet pâle avec $FeCl^3$.

Passe en majeure partie dans les urines, sous la forme de dérivé sulfoconjugué.

Coniférine, $C^{16}H^{22}O^8$,2aq. — C'est un glucoside cristallisé extrait de la sève des conifères, que les acides étendus dédoublent, par hydratation, en glucose et alcool coniférylique $C^{10}H^{12}O^3$, et que les oxydants ($Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$) transforment, elle ou son produit de dédoublement, l'alcool coniférylique, en vanilline et aldéhyde :

$$\underset{\text{Ac. coniférylique}}{C^6H^3(CH{:}CH.CH^2OH)_{(1)}(OCH^3)_{(3)}OH_{(4)}} + O^2 =$$

$$\underset{\text{Vanilline}}{C^6H^3.CHO_{(1)}OCH^3_{(3)}OH_{(4)}} + \underset{\text{Aldéhyde}}{C^2H^4O}$$

ACIDES DE LA SÉRIE BENZOÏQUE

Formule générale : $C^6H^{5-n}(OH)^n.COOH$.

Acide benzoïque, $C^7H^6O^2 = C^6H^5.COOH$.

Existe dans le benjoin (libre), dans les baumes de Pérou et de Tolu (ici en partie à l'état d'éther benzylique), dans le castoreum, dans l'urine fermentée des herbivores; — produit d'oxydation par l'acide azotique des dérivés du benzol qui contiennent le groupement $(C^6H^5.C)\equiv$; — préparé par la sublimation du benjoin qui donne un produit très aromatique; — extrait de l'urine des herbivores bouillie avec HCl; — se forme en petite quantité dans l'oxydation des matières albuminoïdes.

Corps solide, incolore, cristallisé en aiguilles par sublimation (odorant), en lames minces brillantes par cristallisation

aqueuse (inodore); saveur faiblement acide; fusible à 121°, volatil à 249°, soluble dans 600 parties d'eau froide, dans 12 parties d'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'éther de pétrole, entraîné par la vapeur d'eau.

Calciné avec CaO, donne $CO^3Ca + C^6H^6$. Évaporé avec AzO^3H, donne l'odeur de nitrobenzine.

L'acide benzoïque forme des sels neutres, pour la plupart solubles dans l'eau; leurs solutions donnent, par $FeCl^3$, un précipité rouge.

On emploie en médecine les *benzoates de soude*, *de lithine* et *de chaux*, dans le traitement de la diathèse urique, le *sel mercurique* contre la syphilis, le *sel de Bi*, de préférence au salicylate, comme antidiarrhéique. L'acide est un puissant antiseptique, sans action toxique, qui est transformé dans l'organisme en acide hippurique excrété par les urines.

Méthylphénylacétone (*benzoate de naphtol*), $C^8H^8O = C^6H^5.CO.CH^3$. — Cristaux lamellaires, incolores, formés à 14°, fusibles à 20°,5, volatils à 210°, neutres ou très faiblement acides; propriétés générales des acétones (**acétophénone**).

Action hypnotique, d'où le nom d'**hypnone**, mais non analgésique; est transformée par les oxydants, et dans l'organisme, en CO^2,H^2O et acide benzoïque, $C^6H^5.CO^2H$, qui passe dans les urines à l'état d'acide hippurique.

Saccharine, $C^7H^5AzSO^3 = C^6H^4\langle{}^{CO}_{SO^2}\rangle AzH$. — Anhydride interne de l'acide orthosulfamidobenzoïque, $COOH^{(1)}C^6H^4.SO^2(AzH^2)_{(2)}$, d'où le nom d'*anhydride orthosulfamidobenzoïque*.

Cristaux très fins, incolores, inodores, peu solubles dans l'eau froide (232 p.), plus solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther, la glycérine, acides au tournesol. Saveur extrêmement sucrée : 1 gramme sucre autant que 225 grammes de saccharose pure.

Traverse l'économie sans altération; possède des propriétés antiseptiques et retarde longtemps la fer-

mentation ammoniacale de l'urine. N'a pas de réactions autres que sa saveur, la présence de S qu'on décèle par calcination avec le nitre, et la transformation en acide salicylique par fusion avec KHO.

Conseillée aux diabétiques pour remplacer le sucre dans leurs aliments, mais amène du dégoût. Mélangée à la quinine dans la proportion de 36 pour 64, lui enlève presque complètement sa saveur amère.

La saccharine paraît devoir être avantageusement remplacée par la **dulcine**, *paraphénétolcarbamide*, $CO\langle^{AzH.C^6H^4.O.C^2H^5}_{AzH^2}$, qui ne provoquerait pas de dégoût chez les malades.

ACIDE HIPPURIQUE, $C^9H^9AzO^3 = C^6H^5.CO.AzH.CH^2.COOH$.

Existe, combiné à la potasse, à l'état de traces dans l'urine des carnivores, abondamment dans l'urine des herbivores (cheval, vache) d'où on le retire en précipitant par HCl concentré et froid l'urine neutralisée, réduite au 1/5 par évaporation. — Apparaît dans l'urine de l'homme après ingestion d'acide benzoïque et de tous composés qui contiennent le radical $(C^6H^5.C\vdots)$.

Prismes longs et gros, incolores, fusibles à 130°, volatils à 240° avec décomposition partielle en CyH, $C^6H^5.COOH$, et benzonitrile, $C^6H^5.CAz$, à odeur agréable. Peu soluble dans l'eau froide (600 parties), très soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, l'éther acétique. Chauffé jusqu'à évaporation avec AzO^3H, répand l'odeur de nitrobenzine.

Dédoublé par HCl bouillant, les alcalis et par un ferment urinaire (putréfaction de l'urine), en glycocolle et acide benzoïque :

$$\underset{\text{Acide hippurique}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^6H^5.COOH} + \underset{\text{Glycocolle}}{CH^2(AzH^2).COOH}$$

Cette réaction et la synthèse de l'acide hippurique au

moyen du glycocolle argentique et du chlorure de benzoyle (DESSAIGNES), démontrent que l'acide hippurique doit être considéré comme le *benzoylglycocolle*.

Forme des sels neutres monobasiques généralement solubles, que $FeCl^3$ précipite en brun clair.

Rôle physiologique. — La majeure partie de l'acide hippurique de l'urine des herbivores provient des substances aromatiques de leur alimentation; mais un régime exclusivement animal ou l'inanition n'empêchent pas de trouver encore dans l'urine de petites quantités d'acide hippurique qui ont pour origine l'acide benzoïque formé dans la putréfaction intestinale et dans l'oxydation interne des matières albuminoïdes.

La production de l'acide hippurique aux dépens de l'acide benzoïque, dans l'organisme, exige que celui-ci rencontre quelque part le glycocolle; nous avons vu que le glycocolle peut être un produit de réduction de l'acide urique (avec les éléments de l'urée) (p. 281), et que l'on a pu réaliser la synthèse de l'acide urique en partant du glycocolle et de l'urée (p. 290). De là à conclure que la synthèse de l'acide hippurique s'effectue dans l'économie humaine, en présence de l'acide benzoïque, à l'aide du glycocolle qui proviendrait d'une transformation de l'acide urique, il n'y a qu'un pas qu'ont franchi URE et KELLER, dont l'opinion a été combattue par NEUBAUER et VOGEL. L'exactitude de cette hypothèse paraît cependant résulter d'une observation récente d'ADOUE qui a constaté que, chez un goutteux dont l'urine contenait, par litre, 22gr,50 d'urée et 0,73 d'acide urique sans acide hippurique, l'usage du benzoate de lithine prolongé pendant trois ans donne une urine renfermant 13gr,8 d'urée, 0gr,095 d'acide urique et 0gr,21 d'acide hippurique par litre, avec des cristaux bien nets d'acide hippurique. On conçoit, par suite, l'efficacité des

benzoates dans le traitement de la diathèse urique sous ses manifestations les plus diverses, et particulièrement des benzoates de chaux et de lithine qui, à l'action transformante de leur acide, joignent l'action dissolvante de leur base (Voir : Solubilité des urates acides, p. 292).

ACIDE SALICYLIQUE (*orthoxybenzoïque*) :

$$C^7H^6O^3 = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH_{(1)} \\ COOH_{(2)} \end{array} \right.$$

Existe en liberté, à côté de l'hydrure de salicyle, dans l'essence de *reine des prés*, et, à l'état d'éther méthylique, dans l'essence de *Gaultheria procumbens*. — Préparé industriellement en faisant passer un courant de CO^2 à travers du phénate de soude fondu en vase clos, à 130° : ($C^6H^5.ONa + CO^2 = C^6H^4.(OH).COONa$); aussi est-il décomposé par CaO, au rouge, en CO^2 et phénol.

Cristaux aiguillés, fins et incolores, sans odeur nette, fusibles à 158°, volatils avec décomposition partielle, solubles dans 1 800 parties d'eau froide, dans 15 à 20 d'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther. La solution aqueuse (acide et sels) est colorée en violet par $FeCl^3$, précipite en blanc par l'eau bromée (tribromophénol), donne une coloration vert émeraude par $SO^4Cu + KHO$, laquelle vire au bleu par $C^2H^4O^2$.

Possède les propriétés antiseptiques du phénol, sans en avoir ni l'odeur ni la causticité. Très efficace *intus* et *extra* contre la fièvre aphteuse. Il a été employé pour assurer la conservation des matières alimentaires (vin, bière); éliminé par les urines, en partie libre, en partie à l'état d'**acide salicylurique** (*salicylglycocolle*, $OH.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.COOH$) qui donne aussi la coloration violette par $FeCl^3$; *action irritante sur les reins* qui a motivé l'interdiction de son introduction dans les aliments.

Acide diiodosalicylique, $OH.C^6H^2I^2.COOH$. — Pou-

dre cristalline blanche, très peu soluble dans l'eau, analgésique, antithermique et antiseptique, employée dans l'arthrite blennorrhagique.

Salicylate de sodium, $C^7H^5O^3Na$. — Cristaux lamellaires nacrés, inodores, de saveur désagréable, peu solubles dans l'eau froide. Employé contre l'élément douleur des accès de goutte et de rhumastisme.

Salicylate de lithium, $C^7H^5O^3Li$. — Petits cristaux pailletés blanc rosé, peu solubles dans l'eau; analgésique comme le précédent, mais en outre lithontryptique.

Salicylate de calcium, $(C^7H^5O^3)^2Ca$. — Cristaux incolores, inodores, insipides, solubles dans 200 parties d'eau froide; employé seul, ou mélangé au suivant, dans la diarrhée infantile.

Salicylate de bismuth basique, $Bi^2O^3(C^7H^6O^2)^2 + 2\,Bi^2O^3\text{-}(C^7H^6O^2)$. — Poudre amorphe, blanc un peu jaunâtre, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, l'éther, contenant environ 76 p. 100 de Bi^2O^3 et 23 p. 100 d'acide salicylique.

Antiseptique et antidiarrhéique dans les affections chroniques de l'estomac et de l'intestin, et dans la fièvre typhoïde.

Salicylate de méthyle, $C^7H^5O^3.CH^3$ (*essence de Wintergren*). — Huile incolore, à odeur aromatique agréable, volatile à 224°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Entre dans les essences de vin du Rhin. Antiseptique diffusible, à odeur suave; non caustique.

Salicylate de phényle, $C^7H^5O^3.C^6H^5$. — Poudre cristalline blanche, d'odeur et saveur faiblement aromatiques, insoluble dans l'eau froide, soluble dans 10 parties d'alcool coloré en violet par $FeCl^3$) et dans CCl^3H, insoluble dans les acides dilués, soluble dans les alcalis, et neutre au tournesol.

Antiseptique connu sous le nom de **Salol**, employé dans les affections intestinales chroniques; est dédoublé

par les sucs alcalins de l'intestin en acide salicylique et phénol qui sont résorbés et éliminés chacun pour leur compte par les urines. Utilisé aussi dans le traitement des affections fébriles et rhumatismales, le diabète et la migraine. La solution alcoolique à 1 p. 100 combat la carie dentaire (dentifrice). Enduit de salol fondu à 42°, substitué à la kératine pour enrober les pilules et leur permettre de traverser l'estomac sans être attaquées par les liquides acides.

Salicylate de naphtol β (*Bétol*), $C^7H^5O^3.C^{10}H^7$. — Cristaux blancs, inodores, insipides et insolubles.

Antiseptique intestinal, est décomposé dans l'intestin, et éliminé à l'état de naphtol (fèces), acides salicylique et salicylurique (urines).

Salicylate d'acétylparamidophénol, $C^7H^5O^{3(1)}.C^6H^4.(AzH.COCH^3)_{(4)}$. — Cristaux lamellaires, incolores, inodores, insipides, neutres, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans les alcalis qui le dédoublent en acide salicylique et acétylparamidophénol; la solution alcaline, à l'ébullition, se colore à l'air en bleu à la surface.

Sous le nom de **Salophène**, employé dans le rhumatisme articulaire aigu. Les deux éléments de sa décomposition, dans l'intestin, sont résorbés et éliminés par les urines. Non toxique.

Salicylamide, $C^6H^4OH_{(1)}.CO(AzH)^2_{(2)}$. — Cristaux lamellaires, jaunes, inodores et insipides, fusibles à 142°, solubles dans l'eau (250 parties), l'alcool, l'éther, le chloroforme; rougit le tournesol; soluble dans les alcalis et forme des sels cristallisables.

Serait un analgésique plus actif et plus sûr que l'acide salicylique. Éliminé par les urines (acides salicylique et salicylurique).

Salipyrine, combinaison d'acide salicylique et d'antipyrine (p. 358), employée comme antipyrétique et analgésique dans le rhumatisme aigu et chronique.

Acide protocatéchique (*dioxybenzoïque*), $C^7H^6O^4 = C^6H^3.(OH)^2_{(1,2)}COOH_{(4)}$. — *Acide gentisique,* ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Acide homogentisique, $C^8H^8O^4 = C^6H^3.(OH)^2.CH^2.COOH$, homologue supérieur du précédent; constitue, avec la pyrocatéchine, le principe réducteur des urines à *alcaptone.* Sa solution se colore au contact de l'air, surtout en présence des alcalis; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal à froid, et la liqueur cupro-potassique à chaud; par le réactif de Millon, coloration puis dépôt jaune, virant au rouge brique à chaud; $FeCl^3$ donne une coloration bleue. Paraît se former aux dépens de la tyrosine, par une fermentation intestinale (excrétion proportionnelle à l'ingestion de tyrosine; transformation de la tyrosine annihilée par ingestion du salol) :

$$\underset{\text{Tyrosine}}{OH.C^6H^4.CH^2.CH(AzH^2).COOH} + O^3 = \underset{\text{Acide homogentisique}}{C^6H^3(OH)^2.CH^2.COOH} + AzH^3 + CO^2$$

Est éliminé par les urines, partie en nature, partie à l'état de dérivé sulfoconjugué de la *tolyhydroquinone*, $C^6H^3(OH)^2.CH^3$.

Acide gallique (*trioxybenzoïque*) :

$$C^7H^6O^5 = C^6H^2(OH)^3.COOH.$$

Existe en liberté dans la noix de galle, le thé, etc.; — produit par hydratation de l'acide tannique sous l'influence des acides dilués ou des alcalis à chaud, ou par une fermentation à l'air, à 20-25°, des noix de galle concassées et arrosées d'eau; dans ce dernier cas, on obtient un mélange, de couleur fauve, d'acide gallique et bézoardique dont on extrait le premier par l'eau chaude; — préparé synthétiquement au moyen de l'acide diiodosalicylique.

Aiguilles soyeuses, blanches, contenant 1 aq., inodores, de saveur astringente et amère; à 100° perd 1 aq.; à 210-220° se scinde en CO^2 et acide pyrogallique, $C^6H^6O^3$, qui se sublime

(p. 317). La solution aqueuse (1 p. 100 à froid, 1 p. 3 à 100°) brunit peu à peu à l'air en absorbant O et dégageant CO^2, surtout au contact des alcalis; elle réduit $AuCl^3$, ne coagule pas la gélatine, ne précipite pas les alcaloïdes, et donne, avec $FeCl^3$, un précipité bleu noir qui vire au rouge par CaH^2O^2.

Le **Gallate basique de Bi** ou **Dermatol** est une poudre jaune, inodore et insoluble, à propriétés excitantes, astringentes et antiseptiques, qui le font employer dans les pansements chirurgicaux.

Acide bézoardique (*ellagique*), $C^{14}H^8O^9$,aq. — Produit accessoire de la préparation de l'acide gallique par fermentation du tannin, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis; fait partie de certaines variétés de **bézoards orientaux**, concrétions intestinales d'une chèvre de Perse, dont la poudre jouit en Orient d'une grande réputation comme hémostatique. Donne la réaction de Pettenkofer (p. 331). Les bézoards à base d'acide bézoardique, chauffés, se carbonisent en se couvrant de cristaux jaunes.

TANNIN, ACIDE TANNIQUE, $C^{14}H^{10}O^9$.

Abondant dans la noix de galle, le sumac, l'écorce de chêne; — préparé synthétiquement par la déshydratation de l'acide gallique; — obtenu industriellement en épuisant la noix de galle concassée par de l'éther aqueux (9 pour 1 d'eau); la solution aqueuse inférieure, séparée de la couche éthérée qui entraîne graisses et pigments, est filtrée et évaporée à sec. Le tannin est l'*anhydride digallique*, hexatomique et bibasique : $C^6H^2.COOH.(OH)^2—O—C^6H^2.COOH.(OH)^2$.

Corps amorphe, léger et friable, brillant, un peu jaune, d'odeur particulière et saveur très astringente, très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. La chaleur le décompose en CO^2 et *acide pyrogallique* volatil. La solution aqueuse rougit le tournesol et se transforme peu à peu, par hydratation, en acide gallique peu soluble.

Elle coagule énergiquement l'albumine et la gélatine

en donnant des composés insolubles et imputrescibles (tannage des peaux, astringent, hémostatique interne et externe), précipite la plupart des sels métalliques et en particulier l'émétique (contrepoison), et les alcaloïdes, quinine, morphine, etc. (contrepoison).

Avec les sels ferriques, elle donne un précipité bleu noir, avec les sels ferreux un léger louche blanc que le contact de l'air transforme en tannate ferrique noir (fabrication de l'encre). L'acétotungstate de soude précipite le tannin seul, et non les substances analogues, en jaune paille insoluble dans les acides et les bases (sensible à 1 p. 100 000).

Tannate de mercure. — Écailles brun verdâtre, ou poudre presque incolore, insoluble, sans odeur ni saveur, qui résiste à l'action des acides dilués, mais est très facilement décomposée par les alcalis avec mise en liberté de mercure métallique et moléculaire, très absorbable par l'intestin; aussi a-t-il été préconisé dans le traitement interne de la syphilis.

Tannins divers. — On désigne sous le nom de tannins des composés acides, astringents, amorphes, facilement solubles dans l'eau, très répandus dans le règne végétal et possédant, comme le tannin de la noix de galle, outre l'action astringente, la propriété de coaguler la gélatine et de précipiter les alcaloïdes et les sels ferriques, soit en bleu (se rattachent à l'acide gallique), soit en vert (donnent, par hydratation, de l'acide protocatéchique ou de la pyrocatéchine : acide cafétannique, quinotannique, quercitannique, œnotannin des vins).

Ces matières tanniques, sous l'influence des acides étendus, à l'ébullition, s'hydratent et donnent des corps qui réduisent la solution cupro-potassique; ils paraissent être ou des glucosides ou des anhydrides d'éthers phénoliques.

On emploie fréquemment, en médecine, comme astringents, soit en infusion, soit en extrait aqueux, le ratanhia, les racines de fraisier, de framboisier, de bistorte, de grenadier, les feuilles de ronce, de lierre, les roses de Provins, etc.

ACIDE MÉCONINIQUE :

$$C^{10}H^{12}O^{5} = C^{6}H^{2}.(OCH^{3})_{(1,2)}CH^{2}OH_{(4)}COOH_{(3)}.$$

N'existe qu'à l'état de sels et, dès qu'on le met en liberté, se transforme en un anhydride éthérifié sur lui-même qui existe dans l'opium, la **méconine**, $C^{10}H^{20}O^{4}$ $= C^{6}H^{2}.(OCH^{3})^{2}\langle {}^{CH^{2}}_{CO} \rangle O$, cristaux blancs inodores, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et les alcalis (méconinates); précipitée par le sous-acétate de Pb et non par le sel neutre; non colorée par $FeCl^{3}$, elle donne, par $SO^{4}H^{2}$, une coloration vert clair qui passe au rouge en 24 heures, et rapidement au bleu par la chaleur.

Acide quinique, $C^{7}H^{12}O^{6}$, contenu à l'état de sel de calcium dans le quinquina.

Acide lithobilique, $C^{30}H^{72}O^{6}$, et **acide lithofellique** $C^{20}H^{36}O^{4}$, coexistent dans certains béozards orientaux fusibles sous l'action de la chaleur.

Acide cholalique, $C^{24}H^{40}O^{5}$, produit de dédoublement des acides biliaires, glyco- et taurocholique qui lui doivent de donner la *réaction de Pettenkofer;* additionnés d'une parcelle de sucre et d'un peu d'acide sulfurique concentré, puis chauffés progressivement au bain-marie, ils donnent une belle coloration violette ou pourpre qui disparaît par addition d'eau.

Acide glycocholique, $C^{26}H^{43}AzO^{6}$, contenu dans la bile humaine et de beaucoup d'animaux à l'état de sel sodique (ou potassique); fines aiguilles blanches ; peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, dextrogyre ($\alpha[D] = +27°2$); hydraté à chaud par les acides et les bases, et dédoublé en glycocolle et acide cholalique (p. 281). Acide monobasique, forme des sels dont les alcalins et alcalino-terreux sont solubles et possèdent une saveur sucrée et amère (*sels biliaires*); la solution est précipitée par l'acétate neutre de plomb.

Acide taurocholique, $C^{26}H^{45}AzSO^{7}$, existe à côté du précédent; fines aiguilles déliquescentes, très acides, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; dextrogyre ($\alpha[D] = + 24°5$); dédoublé beaucoup plus facilement que le précédent, à chaud, par les acides, les bases et même l'eau seule, en taurine et acide cholalique (p. 285). Acide monobasique, forme des sels dont les alcalins et alcalino-terreux sont solubles (*sels biliaires*); la solution est précipitée non par l'acétate neutre, mais par le sous-acétate de plomb.

La bile de porc et celle de l'oie contiennent des acides biliaires particuliers, mais toujours dérivés de la taurine et du glycocolle, *acides hyoglycocholique, hyotaurocholique*, et *acide chénotaurocholique.*

GROUPE DES CARBURES BENZÉTHYLÉNIQUES

Formule générale : $C^{n}H^{2n-8}$, où $n = 8$ au minimum; peuvent être rattachés à la série éthylénique, dont un H du radical éthylène, $CH^{2} = CH^{2}$, est remplacé par le phényle $(C^{6}H^{5})'$.

Allylbenzol, *Phénylpropylène*, $C^{9}H^{10} = C^{6}H^{5}.CH : CH.CH^{3}$, dont dérivent les phénols suivants : *allylphénol*, $C^{6}H^{4}(OH).CH : CH.CH^{3}$, et *diallylphénol*, $C^{6}H^{3}(OH)^{2}.CH : CH.CH^{3}$, dont les éthers méthyliques sont l'**Anéthol**, $C^{10}H^{12}O$, des essences d'anis (4/5), de fenouil, anis de Chine et estragon (presque totalité), et l'**Eugénol**, $C^{10}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{3}(O.CH^{3})_{(1)}(OH)_{(2)}.CH : CH.CH^{3}{}_{(4)}$, des essences de girofle dont il constitue le principe caustique, de piment, de cannelle blanche. Ce dernier est un liquide incolore, à odeur de clous de girofle, saveur brûlante, volatil à 247°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (coloré en bleu par $FeCl^{3}$).

Action antiseptique (tuberculose) et caustique (art dentaire); l'éther benzoïque (*benzeugénol*) a été employé comme antiseptique.

ALCOOLS BENZÉTHYLÉNIQUES.

Alcool cinnamique, *phénylallylique*, $C^{9}H^{10}O = C^{6}H^{5}.CH : CH.CH^{2}OH$, contenu à l'état de cinnamate de cinnamyle dans

le styrax liquide. — Aiguilles incolores, à odeur de jacinthe, fusibles à 33°, volatiles à 250°. La solution dans l'eau alcoolisée est employée comme antiseptique (otite moyenne).

CHOLESTÉRINE, $C^{27}H^{45}OH$,aq.

Existe dans le cerveau (3,43 p. 100 dans la substance grise, 16,42 p. 100 dans la substance blanche), les nerfs, le jaune d'œuf de poule (1,46 p. 100), les œufs et la laitance de poisson, le sang, la bile, le pus, les liquides hydropiques, l'humeur vitrée, les cataractes, le méconium, les fèces, le suint de la laine de mouton (15 p. 100); forme la majeure partie des calculs biliaires (64 à 98 p. 100).

Dans le règne végétal, a été trouvée dans les graines (seigle, orge, pois, maïs), et dans les parties vertes, principalement les germes, pousses, bourgeons des jeunes plantes. Extraite des calculs biliaires par l'alcool bouillant qui la laisse cristalliser par refroidissement.

Grandes lamelles incolores et nacrées, contenant 1 aq., grasses au toucher, inodores et insipides; fond à 145°, puis brûle avec flamme fuligineuse; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans 9 parties d'alcool bouillant, dans 3,7 d'éther; cette solution dévie à gauche le plan de polarisation [$a_{(D)} = - 31°$]. Soluble également dans les savons biliaires à 40°; non saponifiée par KHO, même à l'ébullition. Fonctionne comme un alcool, et s'éthérifie au contact des acides.

SO^4H^2 colore la cholestérine en rouge; le liquide, additionné de CCl^3H, prend une vive fluorescence verte, tandis que CCl^3H se colore en rouge sang, et, évaporé dans une capsule, vire au bleu, au vert et au jaune.

État dans l'organisme, origine et rôle physiologique. — La cholestérine, insoluble dans l'eau, est dissoute dans la bile grâce aux sels biliaires, dans le sérum

sanguin et les divers liquides grâce aux savons qu'ils contiennent; mais elle peut être en suspension, sous la forme de petits cristaux très nets, dans les liquides kystiques, et même dans la bile sortie de sa vésicule; dans les éléments anatomiques des tissus qui la renferment, elle est associée aux corps gras et à la lécithine (graisses phosphorées). On ne sait rien de positif sur l'origine de la cholestérine; les analyses du sang de la jugulaire et de la carotide ne démontrent pas qu'elle se forme dans le cerveau, où cependant elle se trouve abondamment. Elle paraît plus vraisemblablement dériver des matières albuminoïdes; en effet, elle augmente dans l'organisme quand les oxydations diminuent ou quand l'alimentation devient trop substantielle, et il y a lieu de remarquer : 1° la coïncidence non rare des calculs biliaires avec les calculs vésicaux; — 2° l'influence de l'âge avancé, de la vie sédentaire, de l'emprisonnement, sur la production des calculs biliaires; — 3° l'augmentation de la production de la cholestérine dans l'intestin chez les animaux hibernants. En outre, une partie de la cholestérine peut avoir une origine alimentaire puisqu'elle se trouve aussi dans les végétaux comestibles. La présence de la cholestérine dans la bile conduit à la considérer comme un produit d'excrétion destiné à être rejeté hors de l'économie.

Lanoline. — Les tissus kératinisés produisent exclusivement une graisse cholestérinée, que l'on retire, à l'aide de l'éther, du suint saponifié par la potasse, et qui, incorporée à 30 ou 40 p. 100 d'eau, constitue la **lanoline**; c'est une substance crémeuse, un peu jaunâtre, d'odeur presque nulle, neutre et inaltérable, fusible vers 42°, non saponifiable, constituée par un mélange de cholestérine et d'isocholestérine; se mêle intimement avec le double de son poids de glycérine, avec

son poids d'eau; pénètre très facilement l'épiderme, d'où son emploi comme excipient de pommades très actives, dans les affections cutanées ou générales (pommades à la résorcine, à l'acide salicylique, au mercure éteint, etc.); utilisée également comme cosmétique des cheveux trop secs.

ACIDES DE LA SÉRIE CINNAMIQUE

Acide cinnamique (*phénylallylique*), $C^9H^8O^2 = C^6H^5.CH:CH.COOH$; — contenu à l'état d'éther cinnamique (*styracine*) dans le styrax liquide, en liberté et à l'état d'éther benzylique (*cinnaméine*) dans les baumes du Pérou et de Tolu. Aiguilles cristallines, solubles dans l'eau, que les oxydants transforment en aldéhyde, puis en acide benzoïque; aussi son ingestion se traduit-elle par l'apparition de l'acide hippurique dans les urines.

Acide coumarique (*orthoxycinnamique*), $C^9H^8O^3 = C^6H^4.(OH)_{(1)}.C^2H^2.COOH_{(2)}$; — contenu dans le mélilot officinal, est le produit d'hydratation de l'

Anhydride coumarique, coumarine, $C^9H^6O^2 = C^6H^4.\overline{|O_{(1)}C^2H^2.CO|}_{(2)}$, principe cristallisé et odorant de la fève de Tonka, de l'aspérule odorante, du mélilot. Employé en parfumerie.

GROUPE DES CARBURES TÉRÉBÉNIQUES

Cette série contient des carbures, $C^{10}H^{16}$, ou des multiples simples de cette formule, avec leurs dérivés. Les carbures $C^{10}H^{16}$ sont les plus nombreux et les plus importants et se subdivisent en : *a*) *terpènes ou térébenthènes*, liquides naturels ou artificiels, *b*) *camphènes* solides et artificiels.

Les terpènes ou térébènes sont contenus dans un grand nombre d'essences obtenues par la distillation de plantes ou parties de plantes, et volatiles entre 150° et 180° : essences de camomille, copahu, coriandre, cubèbe, cumin, élémi, eucalyptus australis, galbanum, genièvre, girofle, laurier, laurus camphora, lavande, muscade, myrte, néroli, persil, poivre noir, sabine, térébenthine, thym, valériane.

Le plus important de ces hydrocarbures est l'essence de térébenthine.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE, $C^{10}H^{16}$.

Extraite par la distillation des térébenthines.

On distingue les variétés suivantes de térébènes :

1) Essence allemande, russe ou suédoise, des *Pinus sylvestris* et *Abies excelsa*, volatile à 157°, $\alpha_{[D]} = +17$ à $+23°$.

2) Essence française (térébenthène), du *Pinus maritima*, volatile à 156°, $\alpha_{[D]} = -43°,4$.

3) Essence anglaise (australène), du *Pinus australis*, volatile à 161°, $\alpha_{[D]} = +18°9$.

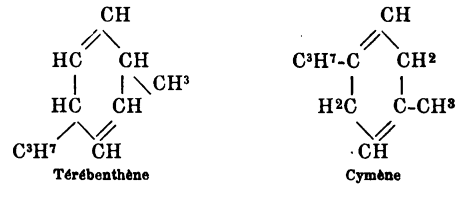
4) Essence vénitienne, du *Laryx europœa*, lévogyre.

Le **térébenthène**, que nous étudierons seul, est un liquide incolore, très mobile et très réfringent, d'une odeur caractéristique, d'une saveur brûlante, volatil à 156°,5, de D = 0,864, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles; il dissout lui-même S, le caoutchouc, les résines, les corps gras etc.

Au contact de l'air, il s'oxyde peu à peu en jaunissant et retenant en dissolution l'ozone formé, et finit par se résinifier en prenant une réaction acide.

AzO^3H étendu l'oxyde, à chaud, et donne de l'**acide téréphtalique**, $C^6H^4(COOH)^2$. Il est transformé en **cymène,** $C^{10}H^{14}$, liquide incolore, volatil à 175°, insoluble, contenu dans l'essence de cumin, sous l'influence soit de SO^4H^2 concentré, soit des halogènes Cl, Br, I.

Cette production d'acide téréphtalique et de *cymène (méthyl-isopropylbenzine)* démontre l'existence, dans le térébenthène, d'un noyau benzénique en C^6 avec chaînes latérales de méthyle et d'isopropyle en position *para* :



Abandonnée pendant des mois, à la température or-

dinaire, au contact d'un mélange de 3/4 de son volume d'alcool à 80° et de 1/4 d'acide azotique de D = 1,25, elle fixe 3 molécules d'eau et se transforme partiellement (25 p. 100) en *dihydrate de térébenthène* ou **terpine**, $C^{10}H^{20}O^2$, aq., corps solide, blanc, cristallisé, inodore ou à odeur de térébenthène, fusible à 103°, soluble dans 250 d'eau froide et 32 d'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther, qui perd facilement H^2O dans le vide sec ou à 105°, et laisse la terpine anhydre $C^{10}H^{20}O^2$.

Sous l'influence d'un courant prolongé de HCl gazeux bien sec, le térébenthène pur ou dissout dans l'éther, laisse déposer des cristaux blancs de *chlorhydrate de térébenthène*, $C^{10}H^{16}.HCl$. C'est un corps qui, par son aspect, son odeur et sa sublimation spontanée, rappelle le camphre, d'où le nom de **camphre artificiel**; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et *lévogyre*, il fond à 125° et se volatilise à 210° avec décomposition partielle. Les eaux mères noirâtres du camphre artificiel, refroidies et additionnées d'eau, laissent se séparer une combinaison liquide de **dichlorhydrate de térébenthène**, $C^{10}H^{16}.2HCl$, qui se fige et qu'on purifie par cristallisation; on l'obtient en lamelles rhombiques, incolores, fusibles à 49°5 et *inactives;* il est identique ou isomérique avec le camphre artificiel de l'essence de citron.

Ces deux chlorhydrates perdent leur acide par fusion à 200-220° avec les sels alcalins à acides faibles (stéarates, benzoates), et donnent des isomères du térébenthène, les *camphènes* cristallins et lévogyres provenant du monochlorhydrate, le *terpilène* liquide et inactif du dichlorhydrate. HBr donne des modifications analogues.

Emploi médical. — La térébenthine usitée en pharmacie pour l'usage interne est exclusivement la térébenthine citriodore des Vosges ou d'Alsace, de l'*abies pectinata*. L'essence de térébenthine est utilisée en capsules ou en inhalations dans les affections bronchiques, rénales et nerveuses, en lotions, en frictions stimulantes. La terpine tend à remplacer la térébenthine à l'intérieur,

à cause de sa solubitité, dans les bronchites chroniques comme expectorant, et la néphrite chronique comme diurétique et modificateur de la lésion épithéliale. L'absorption du térébenthène par l'estomac ou les poumons, mais non celle de la terpine, communique une odeur de violette très nette à l'urine qui contient des traces d'acides résineux précipitables par AzO^3H, mais solubles dans l'alcool.

Citrène, C^5H^8. — Liquide incolore, volatil à 173°, dextrogyre : $\alpha_{[D]} = + 109°,32$; forme avec HCl une combinaison unique : $C^{10}H^{16}.2HCl$, ou $C^5H^8.HCl$; — répondraient aussi à la formule C^5H^8, les terpènes contenus dans les essences de citron, orange, bergamotte, limon et mandarine.

Polymères du térébenthène : — $(C^{10}H^{16})^n$, matière prinpale du *caoutchouc*, et $C^{20}H^{32}$ de la *gutta-percha*.

CAMPHRES

Les camphres sont des dérivés térébéniques oxygénés qui fonctionnent le plus souvent comme aldéhydes ou comme alcools.

CAMPHRE DES LAURINÉES, $C^{10}H^{16}O$.

Extrait par distillation du *Laurus camphora* avec H^2O, en Chine, au Japon, à Sumatra, et purifié par sublimation. Produit d'oxydation du camphène, $C^{10}H^{16}$, par l'acide chromique, et du bornéol, $C^{10}H^{18}O$, par l'ozone (préparation artificielle).

Masses cristallines, blanches, demi transparentes, résinoïdes et molles, à odeur et saveur caractéristiques; par sublimation spontanée, petits cristaux brillants, très réfringents; fusible à 175°, volatil à 204°, mais déjà à la température ordinaire (action antiseptique). D = 0,992. Insoluble dans l'eau pure (mouvements gyratoires en l'absence de toute trace de corps gras), il est très soluble dans l'alcool (alcool, eau-de-vie camphrés), dans l'éther, les huiles grasses (huile camphrée), et brûle avec une flamme fuligineuse très éclairante. Solution alcoolique *dextrogyre*.

Le camphre fonctionne comme une aldéhyde et se dédouble, par KHO alcoolique, en *bornéol* (alcool) et *acide camphique :*

$$\underset{\text{Camphre}}{2C^{10}H^{16}O} + KHO = \underset{\text{Bornéol}}{C^{10}H^{18}O} + \underset{\text{Camphate de potass.}}{C^{10}H^{15}O^2K}$$

Les déshydratants (Ph^2O^5, $ZnCl^2$) le transforment, à chaud, en *Cymène*, $C^{10}H^{14}$, et l'acide nitrique en **acide camphorique**, $C^{10}H^{16}O^4$, cristallisé, dextrogyre et peu soluble dans l'eau. Il fixe directement Cl, Br, en donnant des produits de substitution, parmi lesquels les **bromures de camphre** : $C^{10}H^{15}BrO$, $C^{10}H^{14}Br^2O$, corps solides, cristallins, blancs, à odeur spéciale camphrée.

Usages médicaux. — Le camphre est utilisé sous diverses formes (alcool, cigarettes, pilules, eau-de-vie, pommade camphrés), comme antiseptique, excitant local et sédatif général; son ingestion peut provoquer des accidents de collapsus rarement dangereux.

L'*acide camphorique* réussit mieux que l'atropine contre les sueurs nocturnes de toute nature.

Les bromures de camphre sont employés à l'intérieur dans le traitement de certaines affections nerveuses.

Isomères du camphre, contenus dans les essences d'absinthe, de matricaire, de romarin, de lavande, de sauge; — *Myristicol* de la noix muscade; — *Caryophyllène*, polymère, extrait des clous de girofle.

CAMPHRE DE BORNÉO, BORNÉOL, $C^{10}H^{18}O$.

Extrait du *Driobalanops camphora* de Bornéo et Sumatra.

Petits cristaux incolores, d'odeur camphrée et poivrée, de saveur brûlante et *dextrogres* : $\alpha_{[D]} = +\ 37^\circ$.

Fonctionne comme un alcool dont l'aldéhyde est le camphre, $C^{10}H^{16}O$. Les déshydratants (Ph^2O^5) le transforment en *Bornéène*, $C^{10}H^{16}$.

Isomères du Bornéol : dans les essences de cajeput, citronnelle, coriandre, géranium indien, houblon, valériane, et dans l'alcool de garance. Les essences de cédrat, cubèbe et patchouli contiennent un homologue supérieur du bornéol, le *camphre de patchouli*, $C^{15}H^{26}O$.

CAMPHRE DE MENTHE, MENTHOL, $C^{10}H^{20}O$.

Extrait par le froid de l'essence de menthe poivrée; cristaux blancs, à odeur agréable, *lévogyres*, fusibles à 45°, volatils à 212°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther; par déshydratation, il donne le *Menthène*, $C^{10}H^{18}$.

Propriétés antiseptiques et anesthésiques qui le font appliquer en frictions locales contre les maux de dents, les migraines et les douleurs nerveuses et rhumatismales (solution à 10 p. 100 dans l'alcool ou l'huile, crayon antimigraine, liniment au chloral-menthol). Il passe dans les urines sous la forme d'*acide menthol-glycuronique*.

CAMPHRE D'EUCALYPTUS, EUCALYPTOL, $C^{12}H^{20}O$.

Extrait par distillation fractionnée de l'essence d'*Eucalyptus globulus*; liquide incolore, à odeur aromatique agréable, de saveur brûlante; $D = 0,905$; volatil vers 175°, *dextrogyre*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses, l'huile de vaseline, etc.; par déshydratation, donne l'*Eucalyptène*, $C^{12}H^{18}$.

Forme, avec HCl, un dichlorhydrate cristallisé, assez instable, surtout au contact des alcalins, employé à l'intérieur dans les affections bronchiques et pour l'antiseptie de l'intestin, sous le nom d'**Eucalyptol**.

L'eucalyptol a été préconisé en fumigations, vaporisations, capsules, injections hypodermiques (solution huileuse stérilisée à 110°) dans les affections des bronches et des poumons, et contre la tuberculose. On admet que c'est à sa présence dans l'air que les endroits marécageux plantés d'eucalyptus doivent de voir disparaître leur nocivité (*malaria*).

Camphre de persil, apiol, $C^{12}H^{14}O^{4}$.

Extrait par l'alcool des graines de persil qui contiennent en outre un glucoside, l'**apiine**, $C^{27}H^{32}O^{16}$ (1 à 2,5 p. 100), et un terpène encore peu connu. La solution éthérée de l'extrait alcoolique laisse cristalliser l'**apiol** en fines aiguilles blanches, à odeur de persil, fusibles à 32°, volatiles vers 294-300°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses, dissoutes et colorées en rouge par SO^4H^2, et répondant à la formule de constitution $C^6H.(O^2:CH^2).(O.CH^3)^2.(C^3H^5)$.

L'action de l'apiol sur les centres vaso-moteurs explique son emploi comme emménagogue; il agit encore efficacement contre les fièvres intermittentes moyennes, à dose massive. On se sert fréquemment, en France, de l'*apiol vert*, solution huileuse verdâtre d'apiol dans le terpène propre à la graine de persil, et 3 ou 4 fois moins actif que le produit cristallisé (capsules d'apiol).

Camphre d'aunée, hélénine, $C^6H^{10}O$.

Contenu dans les racines d'aunée (*Inula helenium*) à côté d'un stéaroptène, l'*Alantol*, $C^{10}H^{16}O$, et d'un anhydride acide, $C^{15}H^{20}O^2$. Aiguilles cristallines, incolores et inodores, neutres au tournesol; entraîné sans décomposition par la vapeur d'eau, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses, et *dextrogyre;* dissout par SO^4H^2 avec coloration rouge.

On a prétendu que l'hélénine serait l'antiseptique le plus énergique aujourd'hui connu, et, à la dose de 1 p. 100, empêcherait la fermentation de l'urine et pourrait même tuer le bacille de la tuberculose; elle a été employée avec succès dans la malaria, la tuberculose, la diarrhée catarrhale, la coqueluche, la bronchite chronique (*Hélénol* de Korab, solution alcoolique d'hélénine au 5e.)

HUILES ESSENTIELLES

Parmi les corps aromatiques étudiés jusqu'à présent, un certain nombre fonctionnant comme hydrocarbures, alcools, aldéhydes, acides, phénols ou éthers, se trouvent, tantôt seuls, tantôt mélangés entre eux, dans les **essences** d'origine végétale. Les essences naturelles sont des liquides d'une odeur aromatique spéciale pour chacune, d'une saveur âcre et forte, volatils entre 150 et 240°, bien que passant à la distillation avec la vapeur d'eau à 100°, peu ou point solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther, les huiles, et pouvant eux-mêmes dissoudre des résines, des corps gras, produisant enfin sur le papier une tache passagère qui laisse quelquefois une pellicule résinifiée. Leur solution alcoolique, peu odorante (eau de Cologne par ex.), précipite par l'eau; le liquide laiteux obtenu, chargé de gouttelettes extrêmement ténues d'essence en suspension, est au contraire très parfumé.

Les éléments des essences sont H et C (terpènes et camphènes), H, C et O (essence d'amandes amères, camphres, etc.), H, C et S (essence d'ail), H, C, S, Az (essence de moutarde).

La plupart des essences sont des mélanges d'hydrocarbures, $C^{10}H^{16}$ ou C^5H^8, isomères du térébenthène ou du citrène, et de composés oxygénés ternaires à fonction variable, comme on l'a vu, et qui se séparent de l'hydrocarbure liquide (*élaïène*), sous l'influence du froid (*stéaroptène*). Leur densité est comprise entre 0,759 et 1,140, mais, pour le plus grand nombre, est inférieure à l'unité. Leur couleur varie (essence de rue, brune; de bergamotte et d'absinthe, vert clair; de camomille, bleu vert foncé); mais celles qui sont incolores jaunissent peu à peu à l'air, en se résinifiant et contractant une odeur térébenthinée; il est préférable de les conserver en solution alcoolique. On les extrait par distillation, par expression ou par enfleurage.

Les **Eaux distillées** sont des solutions aqueuses saturées d'huiles essentielles, et obtenues par la distillation des plantes en présence de la vapeur d'eau. Elles s'altèrent rapidement, surtout à la lumière, perdent leur odeur, déposent des matières floconneuses, et prennent une réaction nettement acide. L'acidité est plus forte pour les eaux distillées artificielles obtenues en ajoutant quelques gouttes de teinture d'essence à de l'eau distillée.

CORPS RÉSINEUX NATURELS

La plupart des huiles essentielles s'oxydent au contact de l'air, en donnant des corps résineux plus ou moins solides; cette transformation paraît s'effectuer dans beaucoup de végétaux, et donne des **résines** très répandues dans le règne végétal. Ces résines sont ordinairement mélangées à des essences qui les liquéfient et les font suinter par les incisions que l'on fait à l'écorce des arbres; le mélange, riche en essence au début, constitue une *térébenthine;* à mesure que se prolonge l'écoulement, l'essence diminue, et un moment arrive où il ne coule plus guère que de la résine (*poix jaune*).

On divise les corps résineux en 4 groupes : — 1° *Résines sèches*, ne contenant que très peu d'essence; — 2° *Térébenthines*, sucs résineux en contenant assez pour prendre une certaine liquidité; — 3° *Baumes*, résines mélangées d'éthers des acides benzoïque et cinnamique; — 4° *Gommes résines*, mélanges de résines solubles dans l'alcool, de gomme insoluble dans l'eau, et d'un peu d'huile essentielle sulfurée.

1° **Résines sèches**. — Corps solides, secs, à cassure résinoïde, combustibles avec flamme fuligineuse, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud; la solution alcoolique précipite par l'eau. Elles contiennent C, H et très peu d'O. On les divise en résines acides (sol. alcoolique rougit le tournesol; forment des résinates alcalins solubles et terreux insolubles) et résines neutres.

Nous ne citerons que la colophane, la gomme laque et le succin; ces résines sèches servent à fabriquer les vernis.

La distillation sèche de la colophane donne un liquide brun oléagineux, à odeur térébenthinée, de D = 0,9, vol. à 238°,

neutre et inattaquable par la plupart des agents chimiques, dissolvant bien et conservant le phosphore, S, le naphtol, le salol, le phénol, la cocaïne, etc.

Employé en pharmacie, sous le nom de **Rétinol**, comme véhicule.

Nombre de substances employées en médecine doivent leurs propriétés actives à des résines : bois de gaïac (sudorifique); jalap, turbith, aloès, coloquinte (purgatifs drastiques).

Les *résines* dites *molles âcres*, sont les principes actifs de quelques médicaments tels que : gingembre, poivres, piment, racine de pyrèthre, etc.

2° **Térébenthines.** — Sucs visqueux et épais, écoulés du tronc des conifères, pins, sapins, mélèzes, naturellement ou par des lésions artificielles; constitués par une essence tenant en dissolution une résine sèche acide qu'on en sépare par la distillation à sec (*colophane*), ou en présence de la vapeur d'eau (*térébenthine cuite, baume cuit, poix résine jaune*).

Ces térébenthines, fondues avec des corps gras, forment des *onguents* ou *emplâtres spéciaux* (sparadrap, diachylon). Les principales térébenthines sont : les térébenthines de *Venise, Briançon, Suisse*, lévogyres, du *Laryx europœa* et du mélèze ; — la térébenthine de *Bordeaux*, lévogyre, du *Pinus maritima;* — la térébenthine d'*Alsace*, des *Vosges*, citriodore, fournie par l'*Abies pectinata*, préférée pour l'usage interne, contient l'*Abiétine*, résine neutre ; — la térébenthine *anglaise* ou *d'Amérique*, dextrogyre, du *Pinus australis;* — la térébenthine du *Nord*, du *Pinus silvestris;* — la térébenthine du faux sapin, *poix de Bourgogne*, de l'*Abies excelsa*, préférée pour la préparation des emplâtres composés et des onguents.

On doit y joindre le baume de la Mecque, le baume du Canada, et le baume de Copahu antiblennorrhagique.

L'action des térébenthines prises à l'intérieur, sur les voies génito-urinaires, doit être attribuée à peu près exclusivement à l'huile essentielle qu'elles contiennent. Leur principe résineux, absorbé en faible quantité dans l'intestin à l'état de sel alcalin soluble,

est éliminé par les urines qui se troublent après addition d'AzO^3H. Le précipité formé se distingue de celui que donnerait l'albumine par sa solubilité dans l'alcool.

3° **Baumes.** — Par l'ébullition avec CaH^2O^2, les baumes donnent des résinates calciques insolubles et des solutions de benzoate ou cinnamate dont HCl précipite l'acide.

Les principaux baumes sont : — le *Benjoin*, à odeur aromatique, mélange de résines acides et d'acide benzoïque ; — le *styrax*, mélange de styrol, styracine, résines acides et acide cinnamique ; — le *baume du Pérou*, saveur âcre et amère, odeur balsamique, mélange des corps précédents et de cinnaméine ; — le *baume de Tolu*, solide, cassant, saveur âcre et balsamique, odeur suave, qui contient le *Tolène*, $C^{10}H^{16}$; de la cinnaméine, de l'acide cinnamique et des résines, employé en médecine dans les affections bronchiques (sirop, pastilles, etc.).

4° **Gommes résines.** — Celles qui sont utilisées en médecine proviennent en grande partie des ombellifères, et doivent leurs propriétés antispasmodiques à une essence sulfurée. Ce sont : l'*asa-fœtida*, le *galbanum* et la *gomme ammoniaque* ; l'*euphorbe* (épispastique) ; la *scammonée* et la *gomme gutte* (purgatifs drastiques).

GROUPE DE LA NAPHTALINE.

La naphtaline renferme deux noyaux de benzol avec deux carbones communs : $C^{10}H^8 = C^2H^2{}_{(\beta)}C^2H^2{}_{(\alpha)}.C^2.C^2H^2{}_{(\alpha)}C^2H^2{}_{(\beta)}$.

NAPHTALINE, $C^{10}H^8$.

Produit de la distillation sèche des matières organiques à une température très élevée. Extraite des huiles lourdes du goudron de houille volatiles de 210° à 400°. Tables rhomboïdales, incolores, brillantes, à odeur pénétrante et saveur brûlante ; D = 1,1517 ; fusible à 78°,2, volatile à 218°, et cependant entraînée par la vapeur d'eau, combustible avec flamme fuligineuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

La naphtaline est un bon antiseptique, parasiticide et désinfectant. Elle sert dans les pansements (poudre, spray, gaze et ouate à la naphtaline) et en solution huileuse contre les affections cutanées; à l'intérieur elle agit comme expectorant et vermifuge. On s'en sert également pour assurer la conservation des peaux, lainages, etc. (papier à la naphtaline).

Il existe deux phénols monoatomiques isomères, dérivés de la naphtaline; ce sont les *naphtols*, $C^{10}H^7.OH$.

Naphtol α. — Aiguilles brillantes, incolores, se colorant en rouge à la lumière; odeur phénolique, saveur brûlante, fusible à 94°.

Naphtol β. — Lamelles micacées, incolores ou rosées, d'odeur phénolique et saveur brûlante, fusibles à 123°.

Ces deux variétés de naphtol, presque insolubles dans l'eau, un peu plus dans l'eau alcoolisée, sont très solubles dans l'alcool, CCl^3H, les huiles et les alcalis (naphtates), et donnent les réactions de coloration suivantes :

	NAPHTOL α	NAPHTOL β
$FeCl^3$ — Sur la sol. alcooliq.	Color. vert sale, brun foncé, violacée avec flocons violets par H^2O	Col. vert émeraude, puis pp. bleu clair par H^2O
$FeCl^3$ — Sur la sol. aqueuse.	P. p. blanc, rouge, brun, puis chocolat devenant violacé.	Color. verdâtre, puis pp. jaune.
$SO^4H^2 + AzO^3H$ sur le corps solide	Color. vert bleu noir.	Color. brun clair.
KHO solide sur la sol. chloroform.	KHO coloré en bleu violet foncé, liquide brun.	KHO col. en bleu azur, dans liquide blanc laitenx.

Ces deux naphtols jouissent de propriétés antiseptiques bien caractérisées qu'on retrouve dans les dérivés sodés (**microcidine**, βnaphtol sodique), et qui, jointes

à leur insolubilité dans l'eau, les fait utiliser principalement dans l'antisepsie intestinale; on emploie surtout, dans ce but, le naphtolβ, bien que son isomère α soit 3 fois moins toxique et beaucoup plus antiseptique que lui (MAXIMOWITSCH). Pour éviter l'action irritante sur les muqueuses du tube digestif, on lui substitue aujourd'hui le **bétol**, *salicylate de naphtol* (p. 327), et surtout le **benzonaphtol**, benzoate de naphtol β, $C^6H^5.CO.OC^{10}H^7$, petits cristaux incolores, inodores, à saveur presque nulle, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, qui, comme le bétol, traversent l'estomac sans être attaqués, et se décomposent dans l'intestin en naphtol qui agit immédiatement et acide benzoïque qui va aux urines.

Le **βnaphtolsulfonate d'aluminium**, $(OH.C^{10}H^6.SO^2.O)^3Al$, *alumnol*, est une poudre blanc rosé, inodore, à saveur sucrée puis styptique, acide, soluble dans l'eau. Employé comme antiseptique en gynécologie et dermatologie.

Le **βnaphtolsulfate de Ca**, $(C^{10}H^7O.SO^3)^2Ca$, *asaprol*, *abrastol*, très soluble dans l'eau, est un antiseptique qu'on peut trouver dans les vins; il est coloré en bleu par $FeCl^3$ dilué.

L'industrie emploie aujourd'hui de nombreux dérivés nitrés, sulfonés et diazoïques des naphtols, comme matières colorantes très riches et très variées de tons, tels que les tropéolines ou orangés, les rocellines, les crocéïnes, les écarlates, les ponceaux, le **rouge de Bordeaux**, etc. (1).

Ce dernier, en particulier, est inoffensif et possède une puissance de coloration qui l'a fait utiliser pour la

1. $C^{10}H^6.OH.Az:Az.C^6H^4.SO^3Na$, tropéoline 00, diazonaphtolphénylsulfonate de soude.
$C^{10}H^7.Az:Az.C^{10}H^4(OH)(SO^3H)^2$, rouge de Bordeaux, acide diazonaphtalinnaphtoldisulfonique.

coloration des vins de piquettes ou de raisins secs. Ces dérivés azoïques et sulfonés ne sont pas décolorés quand on fait bouillir leur solution avec un peu d'oxyde mercurique jaune (recherche dans le vin).

Santonine. — Se rattache à la naphtaline par l'acide santonique ou diméthylnaphtaline-lactique, $C^{10}H^9O(CH^3)^2.CHOH.CH^2.COOH$, dont elle est la lactone ou anhydride interne : $C^{10}H^9O(CH^3)^2.\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH^2.CO}$ (p. 398).

GROUPE DU PHÉNANTHRÈNE ET DE L'ANTHRACÈNE

Ces deux corps sont isomères, $C^{14}H^{10}$, et se trouvent à côté de la naphtaline dans l'huile lourde de goudron de houille.

Au **phénanthrène**, $\begin{matrix} C^6H^4.CH \\ | \quad \| \\ C^6H^4.CH \end{matrix}$, se rattache la *morphine*, alcaloïde prédominant de l'opium, qui lui donne naissance par distillation sèche avec la poudre de zinc :

$$\underset{\text{Morphine}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + \underset{\text{Zinc}}{3Zn} = \underset{\text{Phénanthrène}}{C^{14}H^{10}} + \underset{\text{Propylamine}}{AzH^2.C^3H^7} + \underset{\text{Oxyde de zinc}}{3ZnO}$$

A l'**anthracène**, $C^6H^4\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}\rangle C^6H^4$, se rattache la *dioxyanthraquinone*, $C^{14}H^6(OH)^2O^2 = C^6H^4:(CO)^2:C^6H^2(OH)^2$, ou **alizarine**, et la *trioxyanthraquinone*, $C^{14}H^5(OH)^3O^2$, ou **purpurine**, matières colorantes contenues dans la garance sous la forme de glucosides.

Sous le nom d'**Anthrarobine**, on emploie en pommade, contre les affections parasitaires de la peau et du cuir chevelu, un produit de réduction de l'alizarine, poudre blanc jaunâtre, altérable à la lumière, soluble dans l'alcool, la glycérine, les alcalis (se colore en violet sombre).

GROUPE DU FURFURANE, DU PYRROL

Les corps étudiés jusqu'à présent dérivent de la benzine, C^6H^6, et ne contiennent que du C dans leur noyau cyclique; il existe d'autres composés où O,S,Az font partie intégrante d'un noyau également cyclique et y jouissent d'une stabilité complète. Nous passerons très succinctement en revue ceux qui nous intéressent.

Au **Furfurane**, $C^4H^4O = \begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \!\!> O$, se rattache le *furfurol*, aldéhyde pyromucique, $C^4H^3O.CHO$, et l'*acide pyromucique*, $C^4H^3O.COOH$ (p. 268).

Le **Pyrone**, $C^5H^4O^2 = CO \!\!< \begin{array}{l} CH = CH \\ CH = CH \end{array} \!\!> O$, dérive, par perte de 2 CO^2 (chaleur ou alcalis), de l'*acide chélidonique* (du *Chelidonium majus*) $C^7H^4O^6$, auquel se rattache l'*acide méconique* ou oxychélidonique.

Acide méconique, $C^7H^4O^7$. — Se trouve dans l'opium, en combinaison avec les alcaloïdes de ce suc concret. Cristallise en paillettes micacées, contenant 3 aq qu'il perd à 100°; soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Acide tribasique, forme des sels solubles qui précipitent par le sous-acétate de plomb, et donnent, comme l'acide libre, par $FeCl^3$, une coloration pourpre intense qui vire à l'orangé par HCl (distinction des acétates), et ne disparaît pas par $AuCl^3$ (distinction des sulfocyanures).

Pyrrol, $C^4H^5Az = \begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \!\!> AzH$, corps liquide qui existe dans les produits de la distillation sèche des os ou des matières animales (huile animale de Düppel). Traité en solution alcaline par I, il donne le *tétra-iodopyrrol* ou **iodol**, poudre cristalline jaunâtre, inodore et insipide quand elle est pure, décomposée entre 140 et 150° avec dégagement de vapeurs violettes d'iode. Presque insoluble dans l'eau, insoluble dans les acides, il se dissout dans l'alcool et dans les alcalis. La solution alcoolique donne, avec AzO^3Ag, un précipité blanc qui noircit rapidement, et avec $HgCl^2$ une coloration verte.

L'iodol est un antiseptique puissant qui présente,

sur l'iodoforme, le double avantage d'être inodore et de n'avoir aucune action toxique.

GROUPE DE L'INDOL

(DÉRIVÉS INDIGOTIQUES)

La naphtaline du pyrrol est constituée par l'*indol*, $C^8H^7Az = C^6H^4 \langle {}^{CH}_{AzH} \rangle CH$, auquel se rattachent tous les dérivés de la série indigotique.

INDIGO, $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

Un certain nombre de plantes du genre Indigofera contiennent un glucoside, l'**indican**, que la fermentation naturelle ou l'ébullition avec les acides et les bases dédouble en *indigo* et *indiglucine*.

$$\underset{\text{Indican}}{2C^{26}H^{31}AzO^{17}} + 4H^2O = \underset{\text{Indigo}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2} + \underset{\text{Indiglucine}}{6C^6H^{10}O^6}$$

L'**indiglucine** réduit la liqueur de Barreswll, mais ne fermente pas alcooliquement.

Le liquide jaune clair (*indigo blanc soluble*), agité à l'air, devient vert, puis bleu, et laisse déposer un précipité brunâtre qui constitue, après dessication, l'indigo commercial, au titre de 50 à 90 p. 100 d'indigotine pure.

On en retire l'**indigotine**, indigo bleu pur, par voie sèche, distillation ou sublimation dans le vide, ou par voie humide.

Cristaux aiguillés, violets cuivrés, insipides, inodores, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus, solubles dans CCl^3H, C^6H^6, volatils vers 290° avec décomposition partielle, et sans décomposition dans le vide. Délayée dans une base alcaline et au contact de l'un des réducteurs suivants : FeO^2H^2, SO^2NaH, Zn, Ph, PhO^2H^3, PhO^3H^3, SnO, glucose, vibrion butyrique, l'indigotine fixe H^2 et se dissout, transformée en *indigo blanc* :

$$\underset{\text{Indigo bleu}}{2C^{16}H^{10}Az^2O^2} + 2H^2O = \underset{\text{Indigo blanc}}{2C^{16}H^{12}Az^2O^2} + O^2$$

La cuve de teinture à l'indigo est montée avec un mélange d'indigo, de sulfate ferreux et de chaux éteinte, le tout délayé dans l'eau ; la solution jaunâtre finale, traitée par HCl

étendu et bouilli, donne un précipité blanc cristallin, qui, desséché dans le vide, représente l'**indigo blanc**. Ce corps, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, s'oxyde rapidement à l'air, de telle sorte que sa solution alcaline jaunâtre verdit, bleuit, puis laisse se précipiter l'indigo bleu.

L'acide azotique étendu transforme l'indigo en *isatine* jaune clair, $C^8H^5AzO^2$; l'acide concentré donne de l'acide nitrosalicylique, $C^7H^5(AzO^2)O^3$, puis de l'acide picrique, $C^6H^2.(AzO^2)^3.OH$; $MnO^2 + NaHO$ donnent de l'acide orthoamidobenzoïque, $C^6H^4(AzH^2)_{(1)}COOH_{(2)}$.

L'indigo bleu se dissout à 50—60° dans l'acide de Nordhausen, et donne, suivant les proportions (15 ou 8 p. 100 de SO^4H^2), l'**acide sulfo-indigotique**, $C^{16}H^8Az^2O^2(SO^3H)^2$ ou l'**acide sulfopurpurique,** $C^{16}H^9Az^2O^2.SO^3H$. Les sulfo-indigotates de potasse et de soude constituent les **carmins d'indigo**, masses bleu noir cuivré, d'un aspect bleu en poudre fine, solubles en bleu dans l'eau pure.

Le **sulfate d'indigo** est une solution d'indigo dans l'acide de Nordhausen, étendue d'eau de façon à marquer 18° Baumé, et très employée en teinture; on a signalé des empoisonnements par ce liquide.

La solution d'indigo ou de ses carmins, examinée au spectroscope, donne une bande d'absorption entre D et d, ombrée de d à D.

Dérivés de l'indigo. — **Isatine**, $C^8H^5AzO^2$, produit de l'oxydation ménagée de l'indigo par l'acide azotique, que l'hydrogène naissant trausforme successivement en *dioxindol* et *oxindol :*

$$\underset{\text{Isatine}}{C^8H^5AzO^2} + 2H^2 = \underset{\text{Dioxindol}}{C^8H^7AzO^2} + H^2 = \underset{\text{Oxindol}}{C^8H^7AzO} + H^2O$$

Par distillation avec des vapeurs de zinc, l'oxindol est réduit à son tour en *indol*, C^8H^7Az. Les formules suivantes donnent la constitution de ces divers corps, et expliquent leur passage de l'un à l'autre :

$$C^6H^4\begin{cases}CO\\AzH\end{cases}CO \qquad C^6H^4\begin{cases}C(OH)\\AzH\end{cases}C(OH$$

Isatine — Dioxindol

$$C^6H^4\begin{cases}CH\\AzH\end{cases}C(OH) \qquad C^6H^4\begin{cases}CH\\AzH\end{cases}CH$$

Oxindol — Indol

Indol, C^8H^7Az. — Grandes lamelles incolores, brillantes, d'odeur fécaloïde caractéristique, volatiles à 245° bien qu'entraînées par la vapeur d'eau à 100°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Forme avec les acides concentrés des combinaisons détruites par l'eau. La solution aqueuse d'indol donne, avec l'acide chromique, un précipité brun violacé foncé, puis vert; — avec l'acide azoteux (AzO^3H fumant ou $AzO^2K + HCl$) une coloration rouge due à la formation de *nitrate de nitroso-indol*, $AzO^3H . C^{16}H^{13}(AzO^2)Az^2$, qui cristallise en fines aiguilles rouges, peu solubles dans l'eau. — Le lignose imprégné d'une solution aqueuse d'indol, puis trempé dans l'acide sulfurique au tiers, prend une belle coloration rose.

La solution benzinique d'indol, traitée par l'acide picrique, donne des cristaux rouges de picrate, $C^6H^2(AzO^2)^3OH . C^8H^7Az$, facilement décomposés par AzH^3 (procédé de purification). L'ozone transforme l'indol en indigo bleu :

$$\underset{\text{Indol}}{2C^8H^7Az} + 2O^2 = 2H^2O + \underset{\text{Indigo}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2}$$

Inversement, l'indol dérive directement de l'indigo qui, bouilli avec $HCl + Zn$, se transforme en une poudre jaune que la distillation sèche avec la poudre de zinc décompose en aniline et indol.

On le trouve dans l'intestin (odeur des fèces) à côté de son homologue le *skatol*, comme terme constant de la putréfaction des matières albuminoïdes dans la troisième phase de la digestion pancréatique; aussi le produit de la distillation, en présence de l'acide acétique, des matières albuminoïdes putréfiées, donne-t-il la réaction de coloration du nitroso-indol.

Skatol (β*méthylindol*), $C^9H^9Az = C^6H^4 \langle {C(CH^3) \atop AzH} \rangle CH$. — Cet homologue supérieur de l'indol a été trouvé dans un échantillon de bois très odorant, *Celtis reticulosa;* il cristallise en lames incolores, d'odeur insupportable, peu solubles dans l'eau, solubles dans AzO^3H concentré, et colorées en violet par l'acide chlorhydrique concentré. Il accompagne l'indol au milieu des produits de la putréfaction intestinale.

Indican urinaire. — Il existe deux espèces d'indican, donnant tous deux naissance à de l'indigo dans des conditions convenables ; l'un, d'origine végétale, a été étudié précédemment (p. 350) ; l'autre, d'origine animale, fait partie constituante de nos urines, où, dans les conditions normales, on ne le trouve qu'à l'état de traces. Cet indican urinaire est un dérivé sulfonique et potassique de l'indoxyle, isomère de l'oxindol, et ré pond à la formule $C^8H^6AzO.\ SO^3K$:

$$C^6H^4\begin{cases} CH \\ AzH \end{cases}\!\!\gg C(OH) \qquad C^6H^4\begin{cases} C(OH) \\ AzH \end{cases}\!\!\gg CH \qquad C^6H^4\begin{cases} C.O.SO^2.OK \\ AzH \end{cases}\!\!\gg CH$$

Oxindol — Indoxyle — Indoxylsulfonate de potass.

La potasse à l'ébullition le décompose en aniline. Les oxydants même les plus faibles ($HCl + (ClO)^2Ca$ sans excès) le tranforment en indigo soluble en bleu dans le chloroforme (application à la recherche dans les urines).

A côté de l'indoxylsulfonate de potassium, l'urine renferme le dérivé correspondant du skatol, le skatoxylsulfonate, $C^9H^8AzO.\ SO^3K$.

La proportion d'indican contenue dans les urines augmente d'une façon générale dans toutes les circonstances où la résorption intestinale de l'indol est suractivée : troubles digestifs avec production exagérée d'indol, stagnation des matières dans l'intestin (hernie étranglée, volvulus, constipation, péritonite), ainsi que dans certaines affections nerveuses et certaines formes d'albuminurie.

L'indican peut se décomposer spontanément, lors de la putréfaction des urines, et donner naissance à des urines colorées en bleu par l'indigo.

Les étroites relations qui existent entre l'indol et l'indigo, et la décomposition de celui-ci en aniline, ont conduit à

adopter, pour l'indigotine et l'indigo blanc, les deux formules de constitution suivantes :

$$C^6H^4\left\langle \begin{matrix} CO\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO \\ / \quad \quad \backslash \\ Az \;-\; Az \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \qquad C^6H^4\left\langle \begin{matrix} CO\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO \\ / \quad \quad \backslash \\ AzH \quad HAz \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Indigo bleu — Indigo blanc

GROUPE DE LA PYRIDINE

(BASES PYRIDIQUES)

L'**huile animale de Düppel**, produit de la distillation sèche des os dans la fabrication du noir animal, contient un grand nombre de bases appartenant à plusieurs séries homologues, que l'on trouve aussi dans le goudron de houille ; l'une d'elles, la *pyridine*, joint à la formule la plus simple, C^5H^5Az, le point d'ébullition le moins élevé ; elle est accompagnée des homologues suivants : *picoline* C^6H^7Az, *lutidine* C^7H^9Az, *collidine* $C^8H^{11}Az$.

La pyridine est une base saturée mono-acide, qui ne fixe pas plus Br que la benzine, et diffère de cette dernière par la substitution de Az à un CH ; d'où la formule cyclique, dérivée de celle de la benzine :

$$Az \left\langle \begin{matrix} CH-CH \\ CH=CH \end{matrix} \right\rangle CH$$

Pyridine

Noyau pyridique (Az, α, β, γ, α', β')

Les nombreux dérivés de la série pyridique observent les mêmes lois d'homologie et d'isomérie que dans la série aromatique.

Pyridine, C^5H^5Az. — Liquide incolore, d'une odeur empyreumatique particulière et d'une saveur âcre, de D = 0,9858, volatil à 117°, miscible à l'eau en toute proportion ; forte réaction alcaline et fonction basique nette [sulfate $(C^5H^5Az)^2.SO^4H^2$, et nitrate $C^5H^5Az.AzO^3H$].

La présence des bases pyridiques dans la fumée de tabac, qui produit souvent un soulagement chez les asthmatiques, a conduit à essayer les vapeurs de pyridine contre l'asthme, comme palliatif sinon curatif des accès. Les inhalations de pyridine sont suivies en quelques minutes de son apparition dans les urines.

Les sels de pyridine ont été essayés à l'intérieur contre la dyspnée ; ils doivent être employés avec les plus grandes précautions.

A la pyridine se rattachent directement la **pipéridine**, $C^5H^{10}AzH$, et la **pipérine**, $C^{17}H^{19}AzO^3$, *principe actif des poivres*, cristallisée en prismes incolores, insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool chaud ; la solution est neutre, et fonctionne cependant comme base faible.

Les formules suivantes fixent les relations qui existent entre les corps précédents :

$$\underset{\text{Pipérine}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + KOH \text{ (à } 100°) = \underset{\text{Pipéridine}}{C^5H^{10}AzH} + \underset{\text{Pipérate de potass.}}{C^{12}H^9O^4K}$$

$$\underset{\text{Pyridine}}{Az \begin{cases} CH-CH \\ CH=CH \end{cases} CH} \qquad \underset{\text{Pipéridine}}{HAz \begin{cases} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{cases} CH^2}$$

$$\underset{\text{Pipérine}}{C^{12}H^9O^3.Az \begin{cases} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{cases} CH^2}$$

Comme dérivés de la pyridine, nous aurons à étudier les alcaloïdes suivants : nicotine, conicine, atropine, cocaïne, spartéïne et pilocarpine (voir Alcaloïdes, p. 360).

BASES QUINOLÉIQUES

On trouve encore, dans l'huile animale de Düppel et dans le goudron de houille, une base, C^9H^7Az, et ses homologues supérieurs jusqu'à C^{16}, base obtenue par la distillation de la quinine avec la potasse, d'où le nom de *quinoléine* qu'elle porte aujourd'hui.

La quinoléine a été préparée synthétiquement en partant de l'aniline, et se décompose, sous l'influence du permanganate de potassium, en CO^2 et pyridine :

$$\underset{\text{Quinoléine}}{C^9H^7Az} + 9O = \underset{\text{Pyridine}}{C^5H^5Az} + 4CO^2 + H^2O$$

Elle renferme donc deux noyaux, l'un benzénique, l'autre pyridique, avec 2C communs, et, en somme, ne diffère de la naphtaline que par la substitution de Az à un CH.

Les *diquinoléines* renferment deux noyaux conjugués de quinoléine à un Az chacun ;

```
   (4)H
     C       CH(γ)
   //  \    /  \\
(3)HC    C       CH(β)
   |     ‖       |
(2)HC    C       CH(α)
   \\   /  \   //
     CH      Az
    (1)
```

Quinoléine, C^9H^7Az. Diquinoléine, $2C^9H^7Az - H^2 = (C^9H^6Az)^2$.

Quinoléine, C^9H^7Az. — Liquide huileux, incolore, mais coloré en jaune à la lumière et à l'air, d'une odeur aromatique caractéristique, de D = 1,084 à 15°, volatil à 237°, très peu soluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Base tertiaire monoacide, se combine directement aux acides comme AzH^3 (chlorhydrate, $C^9H^7Az.HCl$). La solution d'un sel de quinoléine est précipitée par les bases en bleu; par IKI en rouge brun (sensible à 1/25 000); par l'acide picrique en jaune, soluble en rouge dans les alcalis (sensible 1/17000).

La quinoléine est un puissant antiseptique utilisé en solution alcoolico-aqueuse sous forme d'eau dentifrice, de badigeonnages et de gargarismes dans la diphtérie. Ingérée sous forme saline, pour éviter l'action très irritante de la base libre sur les muqueuses, elle abaisse la température du corps; on emploie, comme sels, le tartrate et le salicylate en cachets.

Kairine. — Sous ce nom, on désigne le chlorhydrate de l'éthyl (ou méthyl) tétrahydrure-oxyquinoléine :

```
                          H
                          |
                          C      CH²
                        //  \   /  \
$C^9H^{10}(C^2H^5)HO.HCl = H·C    C      CH²
                       |     ‖      |
                      H·C    C      CH²
                        \\  /  \   /
                          C      Az
                          |      |
                          OH     C²H⁵
```

Poudre cristalline, inodore et blanche, très amère, soluble

dans 6 parties d'eau froide, moins soluble dans l'alcool. La solution aqueuse, traitée par CO^3Na^2, cède la base libre à l'éther; elle donne, par IKI, un précipité brun rouge; avec $FeCl^3$, une coloration rouge brun foncé; avec AzO^3H fumant, une coloration rouge sang.

La Kairine est un antithermique moins actif que la quinine; elle détruit l'hémoglobine du sang et peut provoquer des vomissements, de la cyanose et du collapsus. A la suite de son ingestion, les urines prennent une teinte vert sombre.

Thalline (*tétrahydroparaquinanisol*), $C^9H^{10}Az(OCH^3) =$

```
            CH      CH²
          //   \   /   \
   CH³OC        C       CH²
       |        ||      |
      HC        C       CH²
          \\   /  \    /
            CH     AzH
```

Base liquide dérivée de la quinoléine, comme la kairine. Son sulfate constitue une poudre cristalline blanc jaunâtre, d'une odeur particulière, de saveur acide, salée et amère, soluble dans 7 parties d'eau froide et 100 parties d'alcool. La solution aqueuse est acide, se colore à la lumière. Les oxydants, et particulièrement $FeCl^3$, produisent une coloration verte (sensible à 1 p. 100 000; AzO^3H fumant donne, à chaud, une coloration rouge foncé soluble dans le chloroforme.

Les sels de thalline sont employés comme antipyrétiques, mais, comme la kairine, détruisent le globule sanguin et peuvent provoquer des vomissements, de la cyanose et du collapsus; elle est éliminée par les urines, en partie libre, partie à l'état d'éther sulfoconjugué. L'urine est colorée en jaune ou brun sombre, avec une pointe de vert, et passe au rouge pourpre par $FeCl^3$.

A la quinoléine, nous aurons à rattacher les alcaloïdes des quinquinas et peut-être même ceux des strychnées.

COMPOSÉS A NOYAU CONTENANT 2 Az

Il existe de très nombreux composés à noyau cyclique contenant non plus un seul Az, comme les corps étudiés précédemment, mais deux Az qui, par leur position relative, donnent des isoméries ortho, méta et para.

L'un d'eux seul nous intéresse, le *pyrazol*, $C^3H^3Az^2$ =

$$HAz\left\langle\begin{array}{l}Az{=}CH\\ \quad\quad\;|\\ CH{=}CH\end{array}\right.$$

, duquel dérive l'antipyrine.

ANTIPYRINE, $C^{11}H^{12}Az^2O$.

A été obtenue par Knorr en faisant réagir l'éther acétylacétique sur la méthylphénylhydrazine :

$$\underset{\text{Méthylphénylhydrazine}}{C^6H^5.(AzH)^2.CH^3} + \underset{\text{Acétylacétate d'éthyle}}{CH^3CO.CH^2\ CO.O.C^2H^5} = C^2H^6O + H^2O$$

$$+ C^6H^5.Az\left\langle\begin{array}{l}Az.CH^3{-}C.CH^3\\ \quad\quad\quad\quad\;\|\\ CO \;-\; CH\end{array}\right.$$

Cristaux lamellaires brillants, inodores, à saveur spéciale non amère, fusibles à 113°, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. Se combine directement aux acides, comme AzH^3, et forme des sels bien définis. La solution aqueuse est colorée en rouge intense par $FeCl^3$ (sensible à 1 p. 100 000), en bleu verdâtre par AzO^2H (sensible à 1 p. 10 000).

L'antipyrine est un antipyrétique utilisé surtout contre les accès des fièvres intermittentes et récurrentes ; elle jouit encore de propriétés analgésiques (emploi dans le rhumatisme et les névralgies), antiseptiques et hémostatiques. Elle passe très rapidement dans les urines qui donnent la réaction par $FeCl^3$ déjà une heure après l'ingestin d'une dose de 1 gramme. Son administration doit être surveillée, car elle peut produire de la cyanose, du rasch et de l'irritation gastro-intestinale (évitée par CO^3NaH).

PRÉPARATIONS ICHTYOLIQUES

On trouve à Seefeld (Tyrol), par 1 000 à 1 300 mètres d'altitude, une pierre bitumineuse contenant des débris pétrifiés de poissons et d'animaux lacustres des époques primitives, dont la distillation sèche extrait une huile volatile, ***huile brute d'ichtyol***, liquide épais, jaune brun, de $D = 0,865$ environ, à odeur particulière, insoluble dans l'eau, volatile entre 100° et 255°, colorée en violet puis en bleu par SO^4H^2, en rouge par AzO^3H rutilant, et contenant 10,72 p. 100 de soufre.

L'Acide sulfo-ichtyolique, résultat de l'action de SO^4H^2 concentré sur l'huile brute d'ichtyol, est un dérivé sulfoconjugué bibasique répondant à la formule $C^{28}H^{36}S^3O^6.H^2$, dont on a préparé les sels d'ammonium, de sodium, de lithium, de zinc et de mercure.

Ichtyol. — Sous le nom d'ichtyol, on désigne aujourd'hui, en thérapeutique, le sel ammoniacal de l'acide sulfo-ichtyolique. C'est un liquide extrêmement épais, brun noir, d'une odeur et d'une saveur bitumineuse et empyreumatique, volatil sans résidu à une température suffisante, donnant, avec l'eau, une solution limpide rouge brunâtre, à réaction faiblement acide, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le pétrole, soluble dans l'alcool étheré et dans la glycérine. Au bain-marie, il perd jusqu'à 45 p. 100 de son poids d'eau; la potasse en déplace l'ammoniaque; le mélange potassique calciné laisse un charbon brun dont l'acide chlorhydrique déplace de l'hydrogène sulfuré. Par analogie avec le sel sodique, on a conclu à la formule $C^{28}H^{36}S^3O^6(AzH^4)^2$, pour le sel ammoniacal.

Les préparations ichtyoliques sont employées surtout pour l'usage externe (pommades, savon, liniments, solution, glycérolé), comme antiseptique inoffensif et analgésique, contre la blennorrhagie aiguë, la sciatique, le rhumatisme, la migraine, les brûlures, les engelures, et principalement contre les diverses maladies spécifiques de la peau, dans lesquelles l'ichtyol montre une activité merveilleuse par suite d'une

kératinisation des épithéliums consécutive à la soustraction d'oxygène. On a aussi prescrit, à l'intérieur, la solution aqueuse du sulfo-ichtyolate ammonique ou de lithine, comme adjuvant du traitement externe et comme spécifique des affections du tube digestif et des organes respiratoires, notamment du catarrhe chronique de l'estomac et du poumon, ainsi que dans les maladies des organes génito-urinaires.

On a imaginé, depuis la découverte de l'ichtyol, une foule de préparations qui s'en rapprochent plus ou moins, et qu'on prépare en sulfonant des produits goudronneux ou huileux naturels ou artificiels (*thiol, tuménols, acide thiolinique*, etc.)

IV. — ALCALOIDES VÉGÉTAUX

Beaucoup de plantes doivent leur activité à des substances azotées, capables de s'unir aux acides comme AzH^3, en donnant des sels définis et cristallisables. La plupart de ces bases ou *alcaloïdes* sont fixes et cristallisables (en général alcaloïdes oxygénés) ; quelques-unes seulement sont liquides et volatiles (la plupart non oxygénées). Presque toutes sont peu solubles dans l'eau, plus ou moins facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine; elles bleuissent le tournesol, possèdent une saveur amère et, comme pour AzH^3, leurs chlorhydrates forment, avec $PtCl^4$, des sels doubles tantôt insolubles dans l'eau, tantôt solubles et cristallisables.

Les solutions salines alcaloïdiques précipitent par les réactifs suivants : tannin, acide phosphomolybdique ou phosphotungstique ; iodures doubles de potassium et de mer-

cure, cadmium, bismuth; iodure de potassium iodé; chlorure neutre de platine. (**Réactifs généraux des alcaloïdes**).

Outre les alcaloïdes d'origine végétale, il en est d'origine animale, par exemple la choline et la neurine; on en trouve dans tout organisme vivant, qui sont des produits de déchets des cellules organisées (*leucomaïnes*); il s'en forme encore sous l'influence de la putréfaction, et toujours aux dépens des matières albuminoïdes (*ptomaïnes*).

A la suite des alcaloïdes, nous étudierons encore quelques produits non basiques, que leur activité physiologique et leurs applications médicales rapprochent de ces alcaloïdes.

ALCALOIDES VÉGÉTAUX VOLATILS

Sont au nombre de trois principaux : la *nicotine* du tabac, la *cicutine* de la ciguë et la *sparteine* du genêt; on les extrait par simple distillation avec une solution faible de potasse des plantes qui les renferment, en opérant dans une atmosphère de gaz inerte, pour éviter leur altération extrêmement rapide au contact de l'oxygène.

CONICINE, CICUTINE, $C^8H^{15}Az$.

Existe dans les diverses plantes du genre ciguë : *Conium maculatum*, *Cicuta virosa*, *Ænanthe crocata*, *Æthusa cynapium;* se trouve disséminée dans les diverses parties des plantes, mais surtout dans les graines fraîches de la grande ciguë.

Liquide oléagineux, incolore (brunit et se résinifie au contact de l'air), limpide, à odeur d'urine de souris très pénétrante et étourdissante, volatil à 163°,5, de D = 0,873, *dextrogyre*, fortement alcaline; soluble dans l'eau plus à froid qu'à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloro-

forme; base *monoacide*, elle précipite de leurs solutions salines un grand nombre d'oxydes métalliques, et, seule de tous les alcaloïdes végétaux, elle coagule l'albumine.

Réactions de la conicine. — 1° Traitée par un mélange oxydant de $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$, elle donne de l'acide butyrique qui, chauffé avec un peu d'alcool, dégage l'odeur de fraise de l'éther butyrique; — 2° par AzO^3H rutilant, elle se colore en bleu. — En résumé, très difficile à caractériser chimiquement.

A côté de la conicine, les fleurs et les fruits de la grande cigüe renferment les deux homologues, **méthylconicine,** $C^8H^{14}Az.CH^3$, et **éthylconicine**, $C^8H^{14}Az.C^2H^5$, qui se trouvent mélangés dans la conicine du commerce et que l'on peut préparer par synthèse, et un alcaloïde oxygéné solide, la **conhydrine,** $C^8H^{17}AzO$, qui en diffère par H^2O en plus que Ph^2O^5 lui enlève, à chaud, en régénérant de la conicine.

En faisant réagir AzH^3 sur l'aldéhyde butyrique, on a pu réaliser la synthèse de la conicine, ou plutôt de son isomère, la **paraconicine**, base tertiaire, volatile entre 168 et 170°, de D = 0,899, très vénéneuse et optiquement inactive :

$$\underset{\text{Aldéhyde butyrique}}{2C^4H^8O} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Dibutyraldine}}{C^8H^{17}AzO} = 2H^2O + \underset{\text{Paraconicine}}{C^8H^{15}Az}$$

La conicine paraît être un hydrure d'un de ses produits de décomposition, la **conyrine,** $C^8H^{11}Az$, α propylpyridine ou collidine :

$$\underset{\text{Pyridine}}{C^5H^5Az} \qquad \underset{\text{Collidine}}{C^5H^4(C^3H^7)_\alpha Az} \qquad \underset{\text{Conicine}}{AzH\left\langle \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH.C^3H^7{-}CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH^2}$$

Le jus de ciguë était le poison d'État, chez les Grecs, au temps de Socrate et de Phocion; c'est un poison narcotico-âcre, dont l'action prédominante sur la moelle provoque des troubles mortels dans les fonctions respiratoire et circulatoire; la mort survient par asphyxie consécutive à la paralysie du cœur gauche.

NICOTINE, $C^{10}H^{14}Az^2$.

Se trouve, unie aux acides acétique, oxalique et surtout malique, dans les feuilles et les graines des diverses espèces de tabac, *Nicotiana tabacum*, en quantité variable : dans les tabacs très forts, jusqu'à 7 et 8 p. 100 ; dans le tabac de la Havane et le Maryland, 2 p. 100 seulement. Diminue beaucoup par la préparation des feuilles, en particulier par la macération dans l'eau salée ; aussi, tandis que l'eau de tabac en contient jusqu'à 20 grammes par litre, les produits manufacturés n'en renferment jamais plus de 3 p. 100 :

Liquide incolore (brunit rapidement à l'air), oléagineux, à odeur de jus de tabac éventé, saveur caustique, de $D = 1,011$, volatil à 243-245° et *lévogyre* : $\alpha[_D] = -161°5$. Base *diacide*, à forte réaction alcaline qui explique sa causticité, elle forme des sels solubles, *dextrogyres*, difficilement cristallisables.

Réactions de la nicotine. — 1° Répand des fumées blanches au contact d'une goutte de HCl ; — 2° colorée en rouge sang, puis en brun, par l'eau de Cl saturée ; — 3° HCl, à chaud, développe une coloration violette virant à l'orangé par AzH^3 ; — 4° une goutte de nicotine posée sur un cristal de CrO^3, dans un verre à expériences, donne une décrépitation, des fumées blanches, puis une odeur forte, caractéristique et non désagréable de camphre de tabac ; — 5° le mélange, dans un verre de montre, des solutions éthérées d'iode et de nicotine à 1 p. 100 donne, en 24 heures, de longs cristaux aiguillés rouge rubis, à reflets mordorés (sensible à 1/500e) ; — 6° $PtCl^4$ donne un précipité rouge soluble dans un excès, mais reprécipité à chaud sous forme de cristaux rubis.

Sous l'influence de la chaleur, la nicotine se détruit un peu avant le rouge, en donnant de la pyridine, de la picoline, de la collidine, de l'hydrocollidine, CyH et AzH^3, dont on trouve toujours une certaine proportion dans la fumée de tabac ; de cette décomposition et de la production, sous l'influence des réactifs appropriés, de l'isobipyridine, $C^{10}H^{10}Az^2$,

volatile à 275°, et de l'acide nicotianique ou βpyridinocarbonique, $C^5H^5AzO^2$, on conclut que la nicotine est probablement une dipyridine unie à 4 atomes d'hydrogène répondant à la formule :

```
    ,CH=CH,
Az<        >C—CH.C²H⁵
   \\CH — C/      \
          \       >CH²
           HAz—CH²
```

L'abus du tabac à fumer aussi bien qu'à priser finit par provoquer de la défaillance, des nausées, des vomissements, du vertige et des syncopes (effets de la première pipe), tout en diminuant peu à peu la mémoire et déprimant l'éréthysme nerveux beaucoup plus chez les individus impressionnables que chez les sujets lymphatiques (action différente sur le peuple germain et les races latines).

La nicotine est un poison redoutable; injectée à un animal, elle provoque de violentes convulsions suivies d'une mort foudroyante due à la paralysie du cerveau et des muscles inspirateurs.

SPARTÉINE, $C^{15}H^{26}Az^2$.

Alcaloïde des fleurs de genêt (*Cytisus scoparius*).

Liquide huileux, épais, incolore, brunit à l'air, à légère odeur d'aniline, saveur très amère, plus dense que l'eau, volatil à 287°, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Base tertiaire *diacide*, dont les sels cristallisent difficilement, particulièrement le chlorhydrate.

La solution éthérée, additionnée d'iode, donne un periodure, $C^{15}H^{26}Az^2I^3$, qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles vertes. L'alcaloïde précipite l'acétate de plomb et $CuCl^2$; il est décomposé par MnO^4K avec production d'acide gras et d'un *acide pyridine-carbonique* non exactement déterminé qui le rattache, en tout cas, à la série pyridique.

Poison narcotique très actif, employé en médecine

comme cardiaque à action plus énergique, plus rapide et plus durable que la digitale, soit en infusion de fleurs de genêt, soit à l'état de sulfate de spartéine : n'est pas diurétique et ne donne pas lieu à des phénomènes d'accumulation.

ALCALOIDES VÉGÉTAUX FIXES

ALCALOIDES DE L'OPIUM

L'incision avant maturité des capsules de pavot blanc (*Papaver somniferum*), de la base au sommet, laisse écouler un suc laiteux qui s'épaissit et se dessèche en larmes, du jour au lendemain; ces larmes sont réunies et façonnées en pains de forme variable qui constituent l'**opium** du commerce.

L'opium contient un grand nombre d'alcaloïdes (15 au moins), dont les plus importants sont indiqués dans le tableau suivant de la compositon moyenne d'un bon opium conforme aux exigences du Codex :

	Limites extrêmes.		Opium moyen	du Codex.
Morphine......	3 à 20	p. 100	10,00	10,00
Codéine.......	0,3 à 0,6	—	0,30	0,30
Thébaïne......	0,3 à 0,6	—	0,15	0,15
Papavérine.....	»	—	1,00	1,00
Narcotine......	0,5 à 11	—	6,00	7,00
Narcéine.......	»	—	0,02	0,02
Méconine (neutre)..	»	—	0,01	0,80
Acide méconique...	4 à 6	—	4,00	6,00
Acide thébolactique..	»	—	1,25	1,00
			(Smith)	(Hugounencq).

Les alcaloïdes sont combinés, dans l'opium, à des acides et particulièrement à de l'*acide lactique* (*acide thébolactique*) et à l'*acide méconique* (p. 349), à côté desquels se trouvent un corps neutre cristallisable, la *méconine* (p. 331), une *matière gommeuse* soluble dans l'eau et une *résine* brune, insoluble, à odeur vireuse, qui constitue la majeure partie du marc de

l'opium épuisé par l'eau. La solution aqueuse de l'opium est brune et possède une odeur vireuse caractéristique.

La valeur commerciale de l'opium dépend de sa richesse en morphine, alcaloïde prédominant, dont l'opium de Smyrne, ou d'Anatolie contient de 10 à 15 et même 17 p. 100, l'opium de Constantinople de 7 à 11, et celui d'Égypte de 3 à 6 seulement ; à côté de ces variétés fournies par l'Orient, se trouve l'opium indigène, **affium**, obtenu par la culture du pavot pourpre, et contenant à peu près constamment 10 p. 100 de morphine (AUBERGIER).

Préparations opiacées. — *Opium du Codex*, desséché à 100°, doit contenir 10 à 12 p. 100 de morphine ; — *extrait aqueux de morphine*, *extrait thébaïque*, représente 50 p. 100 d'opium, soit 2 p. 100 de morphine ; — *laudanum de Sydenham*, obtenu par infusion de l'opium dans du vin de Malaga, et coloré avec du safran qui lui donne son odeur ; 4 grammes correspondent à 0gr,5 d'opium, c'est-à-dire à 0gr,05 de morphine ; — *laudanum de Rousseau*, préparé par fermentation de l'opium avec une solution aqueuse de miel, contient le double d'alcaloïdes, c'est-à-dire 0gr,1 de morphine par 4 grammes ; — *les gouttes noires anglaises*, extrait alcoolique d'opium, sont encore deux fois plus concentrées que le laudanum de Rousseau. Toutes ces préparations, outre la morphine, contiennent les autres principes de l'opium et particulièrement l'acide méconique qui en caractérise l'origine.

Action physiologique de l'opium. — L'opium agit à peu près comme la morphine qui en est le principe prédominant ; — à dose faible, c'est un stimulant, par suite d'une action spéciale sur le cerveau qu'il congestione ; — à dose médicamenteuse, il produit une sédation générale du système nerveux, mais avec excitation des organes génitaux ; la congestion du cerveau amène de l'ivresse, des rêves, des hallucinations (fumeurs d'opium) ; — à dose massive, on observe une tendance

invincible au sommeil, de la stupeur avec insensibilité complète; toutes les sécrétions sont suspendues, sauf la sueur; les pupilles se contractent, les sphincters se relâchent. La mort survient par asphyxie ou apoplexie, avec refroidissement intense.

Chez les fumeurs d'opium et les morphinomanes, on observe de la dypsepsie et de l'amaigrissement, de la cachexie et un état d'abrutissement complet avec évolution tuberculeuse fréquente. L'appétit génésique, excité au début, s'émousse vite, puis disparaît.

Les enfants sont extrêmement sensibles aux préparations opiacées et à la morphine.

Contrepoisons. — Vomitifs (SO^4Zn), pompe gastrique; hautes doses de café noir additionné de cognac, comme réactif de précipitation des alcaloïdes et surtout stimulant physiologique, puis flagellation, frictions, massage et respiration artificielle en cas de stertor respiratoire.

Le tableau suivant contient, d'après Cl. Bernard (animaux et chiens) et Rabuteau (hommes), les alcaloïdes de l'opium classés par ordre d'activité décroissante, au point de vue de leurs manifestations physiologiques :

Soporifiques.	Convulsivants.	Toxiques.	
Narcéine	Thébaïne	Thébaïne	Morphine
Morphine	Papavérine	Codéine	Codéine
Codéine	Narcotine	Papavérine	Thébaïne
	Codéine	Narcéine	Papavérine
	Morphine	Morphine	Narcéine
		Narcotine	Narcotine
	(Cl. Bernard)		(Rabuteau)

Dose toxique, très variable suivant les susceptibilités individuelles; Tardieu donne $0^{gr},05$ de morphine, ce qui correspondrait à $0^{gr},5$ d'opium et à 4 grammes de laudanum de Sydenham. Les morphinomanes prennent facilement, en un jour, de $0^{gr},70$ à $0^{gr},80$ de chlorhydrate de morphine. Un malade atteint de cancer du rectum est

arrivé à prendre 30 grammes de laudanum dans les vingt-quatre heures.

Nous n'étudierons que les trois alcaloïdes principaux de l'opium, la *morphine*, la *codéine* et la *narcotine*, à laquelle nous rattacherons le méconine.

MORPHINE, $C^{17}H^{19}AzO^3,H^2O$

Prismes orthorhombiques hémiédriques, contenant 1aq. qu'ils perdent à 100°, à saveur amère persistante; à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'alcool amylique, insoluble dans l'éther sauf quand elle sort d'une combinaison saline, peu soluble dans le chloroforme; la solution alcoolique est *lévogyre*. Se dissout également dans les alcalis fixes, dans l'eau de chaux, mais non dans l'ammoniaque.

Chauffée avec HCl, à 150°, elle perd H^2O et se convertit en *apomorphine*, $C^{34}H^{34}Az^2O^4$; chauffée avec de la potasse, elle donne de la méthylamine. C'est une base tertiaire *monoacide*, employée surtout en médecine à l'état salin.

Chlorhydrate de morphine, $C^{17}H^{19}AzO^3.HCl$, 3aq. — Aiguilles prismatiques soyeuses, extrêmement légères, peu solubles dans l'eau froide (15 à 20 p. d'eau à 15°), plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. 100 parties correspondent à 80 de morphine cristallisée; c'est le sel de morphine le plus employé en thérapeutique.

Sulfate de morphine, $(C^{19}H^{19}AzO^3)^2.SO^4H^2$, 5aq, ressemble au précédent.

Acétate de morphine, sel cristallisé en aiguilles très solubles dans l'eau; se décompose à la longue, en perdant de l'acide acétique.

Tartrate de morphine, sel très soluble dans l'eau; la solution se conserve très bien et l'injection hypodermique ne produit aucune douleur.

Réactions de la morphine et de ses sels. — La morphine est un *réducteur* énergique; elle ramène à l'état d'iode l'acide iodique au 1/10, réduit à l'état métallique les sels de Au, Pt, Ag, décolore le permanganate, colore en bleu le chlorure ferrique neutre (sensib. à 1/1500), donne un précipité de bleu de Prusse dans le mélange limpide de cyanure rouge et chlorure ferrique; — elle est colorée en orangé intense par SO^4H^2 con-

tenant un peu de AzO^3H, et la coloration persiste plus ou moins, même après addition de chlorure stanneux (sensib. 1/100000); — elle donne, à l'état solide, avec le réactif de Frœhde (acide sulfo-molybdique), une coloration bleu violet, puis violette, qui passe ensuite au vert (sensib. 1/500000); et avec l'acide sulfo-sélénieux (1 gramme de sélénite d'AzH^4 pour $20^{cc}SO^4H^2$), une belle coloration verte.

Diverses considérations expérimentales (production de phénanthrène (p. 348), d'acide protocatéchique, etc.) conduisent à adopter, pour la morphine, la constitution exprimée par la formule schématique :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^4 & - & C^6H^3(OH)_{(\alpha)} \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ & \searrow \swarrow & \\ & Az.C^3H^7 & \end{array}$$

qui renferme un oxhydrile phénolique (α) dont l'existence, démontrée par Grimaux, explique ses propriétés réductrices, l'action du chlorure ferrique, enfin sa solubilité dans la potasse et l'eau de chaux.

On a vu que la morphine est le principe actif de l'opium; elle est employée fréquemment en médecine, principalement en injection hypodermique d'une solution de chlorhydrate ou de tartrate, pour diminuer la sensibilité, calmer la douleur et amener le sommeil; mais elle congestionne le cerveau. Sous le nom de *morphinomanie*, on désigne l'abus des injections de morphine qui aboutit à une véritable intoxication chronique.

Apomorphine, $C^{34}H^{34}Az^2O^4$. — Produit de déshydratation de la morphine au contact de HCl, à 150°, pendant 3 heures. Poudre blanche amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans les alcalis; ses solutions s'oxydent rapidement à l'air et prennent des teintes variées.

Le *chlorhydrate d'apomorphine*, $C^{17}H^{17}AzO^2.HCl$, cristallise en prismes anhydres, incolores, devenant gris verdâtre à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool; la solution aqueuse verdit à l'air.

Réactions caractéristiques : — additionnée de bicarbonate de soude, laisse se précipiter l'apomorphine qui se colore en vert à l'air et se dissout en vert émeraude dans l'alcool, en rouge pourpre dans l'éther, en bleu violet dans le chloroforme; — IKI donne un précipité rouge sang, $AuCl^3$ un précipité rouge pourpre, $FeCl^3$ une coloration améthyste foncé, AzO^3H une coloration rouge sang.

L'apomorphine est employée en injection hypodermique, à la dose de 5 à 10 milligrammes, comme vomitif à action très sûre.

CODÉINE, $C^{18}H^{21}AzO^3,H^2O$.

Cristaux octaédriques contenant 1aq, fusibles sous l'eau bouillante; saveur très amère; peu soluble dans l'eau froide (80 p.), plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans les bases fixes; la solution alcoolique est *lévogyre*. Chauffée avec HCl à 150°, donne de l'apomorphine et du chlorure de méthyle :

$$\underset{\text{Codéine}}{2C^{18}H^{21}AzO^3} + 2HCl = 2H^2O + \underset{\text{Chlor. de méthyle}}{2CH^3Cl} + \underset{\text{Apomorphine}}{C^{34}H^{34}Az^2O^4}$$

Sous l'influence de Cl, Br, I, AzO^3H, la codéine, plus stable que la morphine, donne des produits de substitution. C'est une base tertiaire, *monoacide*, qui forme des sels bien cristallisés, plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que ceux de la morphine.

Chlorhydrate de codéine, $C^{18}H^{21}AzO^3.HCl,2$ aq., aiguilles groupées en étoiles, extrêmement solubles dans l'eau chaude.

Réactions de la codéine. — Solution sulfurique additionnée de méthylal : coloration violette disparaissant par addition d'eau; — même solution + une parcelle de sucre, coloration pourpre, virant au violet, bleu vert puis jaune brun, par addition d'eau; — arrosée avec une goutte d'acide sulfo-sélénieux, belle coloration verte; ces trois premières réactions sont *communes à la morphine et à la codéine.* — Solution sulfurique de codéine, chauffée avec un peu de $FeCl^3$, donne une coloration bleu violet; — le réactif de Frœhde donne

une solution vert sale, puis bleu royal, et jaune pâle après 24 heures.

La codéine ne donne rien avec IO^3H, les sels d'Au, Ag, $FeCl^3$, etc.; elle n'a pas le pouvoir réducteur de la morphine; ce qui, joint à la décomposition en apomorphine et chlorure de méthyle, prouve que la codéine est la *méthylmorphine*, la substitution du méthyle effectuée dans l'oxhydrile phénolique expliquant la disparition de l'action réductrice; d'ailleurs Grimaux a fait la synthèse de la codéine par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution potassique de morphine.

La codéine est employée en médecine, comme la morphine dont elle n'a pas les effets nuisibles sur le cerveau, et de préférence pour les enfants (sirop de codéine); on a prétendu que, parfaitement pure et privée de toute trace de morphine, elle est à peu près inactive. Elle a donné d'excellents résultats comme antidiabétique.

Narcotine, $C^{22}H^{23}AzO^7$.

Prismes brillants et incolores, anhydres, insolubles dans l'eau froide (25 000 p.), solubles dans 120 parties d'alcool froid et 20 à 24 p. d'alcool bouillant, dans l'éther et le chloroforme. Saveur très amère de la solution alcoolique, qui est *lévogyre*. Base tertiaire *monoacide*, dont les sels cristallisent très difficilement.

Réactions de la narcotine. — La narcotine se dissout en jaune dans SO^4H^2; la solution, chauffée doucement, vire au rouge intense, avec des stries bleues sur les bords, puis au violet à 200°, ou à froid par l'addition d'une trace d'AzO^3H (sensible 1/10 000). — Le réactif de Frœhde la dissout en un liquide vert qui, par un excès de molybdate d'ammonium solide, passe au bleu pur (sensib. 1/10 000); — par l'acide sulfo-sélénieux, coloration bleuâtre puis violacée, rougeâtre après une demi-heure, puis dépôt pointillé rouge après 3 heures.

Tandis que les oxydants dédoublent la narcotine en acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$, et en un nouvel alcaloïde, la *cotarnine*, $C^{12}H^{13}AzO^3$, les agents d'hydratation la décomposent en

hydrocotarnine, $C^{12}H^{15}AzO^3$, et en méconine (p. 331) qui provient de la réduction de l'acide opianique, $C^6H^2.(OCH^3)^2_{(1.2)}CO^2H_{(3)}CHO_{(4)}$:

$$\underset{\text{Narcotine}}{C^{22}H^{23}AzO^7} + H^2O = \underset{\text{Ac. opianique}}{C^{10}H^{10}O^5} + \underset{\text{Hydrocotarnine}}{C^{12}H^{15}AzO^3}$$

$$\underset{\text{Ac. opianique}}{C^{10}H^{10}O^5} + H^2(Na + H^2O) = H^2O + \underset{\text{Méconine}}{C^{10}H^{10}O^4}$$

Les réactions qui précèdent ont conduit à proposer, pour la narcotine, la formule de constitution suivante :

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} (O.CH^3)^2 \\ CHO \\ CO.C^{11}H^{11}(CH^3)O^3{:}Az. \end{array} \right.$$

Sous le nom d'*antispasmine* on a introduit, dans la thérapeutique infantile, une combinaison de une molécule de **narcéine** ($C^{23}H^{29}AzO^9$) sodique et trois molécules de salicylate de soude, contenant 50 p. 100 de narcéine; poudre blanche très soluble dans l'eau, à réaction alcaline; hypnotique, antispasmodique et analgésique comme la narcéine.

ALCALOIDES DES QUINQUINAS

Les diverses écorces de quinquina contiennent au moins douze alcaloïdes, dont les deux principaux sont la *quinine* et la *cinchonine;* ceux-ci, avec leurs isomères cristallisables, la *quinidine* et la *cinchonidine*, forment des sulfates qui, chauffés avec SO^4H^2, se transforment en deux isomères, *quinicine* et *cinchonicine* incristallisables; toutes ces bases sont tertiaires et *diacides*, et se rapportent aux deux formules suivantes :

Quinine, quinidine, quinicine, $C^{20}H^{24}Az^2O^2$.

Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine, $C^{19}H^{22}Az^2O$.

Le tableau suivant donne les proportions des deux alcaloïdes principaux, quinine et cinchonine, à l'état de sulfates,

que contiennent en moyenne les trois variétés commerciales d'écorces de quinquina:

1 kil. d'écorce fournit	Sulf. de quinine	Sulf. de cinchonine
Quinquina jaune royal	30-32 gr.	6-8 gr.
— rouge	20-25 —	8 —
— gris	1,5-2 —	6-12 —

Les alcaloïdes du quinquina y sont unis à l'*acide quinique* et à l'*acide quinotannique*, tannin spécial que les acides étendus dédoublent, à l'ébullition, en glucose et en *rouge quinique* insoluble, $C^{28}H^{22}O^{14}$, qui existe en abondance dans les écorces de quinquina jaune et rouge.

Quinine, $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2},3H^{2}O$.

S'obtient sous forme d'un précipité blanc quand on traite par AzH^{3} la solution de son sulfate; ce précipité cristallise peu à peu, en présence de l'eau, en prismes incolores contenant 3 aq; cristallisée dans l'alcool, elle est anhydre. Saveur extrêmement amère; soluble dans 2 024 p. d'eau froide, 760 d'eau bouillante, 1 p.,33 d'alcool froid et 22 p. d'éther; elle se dissout encore dans le chloroforme (53 p. 100) et dans la benzine. Sa solution alcoolique est *lévogyre;* elle forme, avec les acides, des sels bien cristallisés dont la solution étendue possède une belle fluorescence bleue. Les sels neutres sont généralement solubles; les sels basiques le sont beaucoup moins. Le plus important, le seul d'ailleurs généralement employé en médecine, est le sulfate.

Sulfate de quinine $(C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2})^{2}.SO^{4}H^{2}$, 7 aq. — Sel basique, pharmaceutique; préparé en épuisant la poudre de quinquina intimement mélangée avec de la chaux par le pétrole léger qui dissout les alcaloïdes; le résidu pétrolifère, dissous dans l'acide sulfurique étendu, donne une solution de sulfate de quinine et de cinchonine qu'on sépare par cristallisation, le second restant dans les eaux mères du sulfate de quinine bien moins soluble.

Aiguilles fines, minces, flexibles et incolores, très légères, de saveur très amère, solubles dans 740 p. d'eau froide (bleuit le tournesol), 30 p. d'eau bouillante et 60 p. d'alcool froid. Il est très soluble dans l'eau acidulée, avec fluorescence bleue, et la solution renferme le *sel neutre*, $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$,

SO^4H^2, qui cristallise avec 7 aq. en beaux prismes orthorhombiques solubles dans 11 parties d'eau froide.

Le sulfate basique de quinine est utilisé fréquemment comme fébrifuge à la fois antithermique et antipériodique; il a été l'objet de fraudes nombreuses.

Réactions de la quinine. — 1° Solution saline traitée par un léger excès d'eau chlorée ou bromée, puis sursaturée par AzH^3, prend une belle couleur vert émeraude (sensib. 5/1000); la solution verte, neutralisée par un acide, passe au bleu de ciel, et par un excès d'acide au violet, puis au rouge. — 2° La solution saline traitée par l'eau de chlore, puis additionnée de cyanure jaune en poudre, se colore en rouge, puis en mauve par AzH^3 ajoutée avec précaution (sensib. 1/2500). — 3° La solution *neutre* de sulfate de quinine est précipitée par l'oxalate ammonique et non par l'iodure de potassium.

Chlorhydro-sulfate de quinine, $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2.2HCl,SO^4H^2$, 3 aq., sel blanc, cristallisé, soluble dans son poids d'eau froide, recommandé surtout pour les injections hypodermiques à cause de sa grande solubilité (GRIMAUX).

QUINIDINE, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2H^2O$.

Gros prismes insolubles dans l'eau, solubles dans 76 p. 4 d'éther et dans 19 p. 7 d'alcool; solution *lévogyre;* très soluble dans les acides étendus, mais sans fluorescence; donne la coloration verte par l'eau de Cl et AzH^3, comme la quinine dont elle se distingue par la précipitation de ses solutions salines *neutres* par IK et non par l'oxalate ammonique. Utilisée pour falsifier le sulfate de quinine dont elle ne possède qu'une très minime partie de l'activité fébrifuge.

CINCHONINE, $C^{19}H^{22}Az^2O$.

Prismes quadratiques anhydres, de saveur amère; insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'éther (0,29 p. 100), dans l'alcool (0,8 p. 100) et dans le chloroforme (0,28 p. 100);

solution *dextrogyre*. Ses sels sont beaucoup plus solubles que ceux de la quinine. La solution saline ne donne pas de coloration par Cl et AzH^3, ni par Cl et le cyanure jaune; elle est colorée en rouge violacé, à chaud, par $HgCl^2$.

Constitution des alcaloïdes du quinquina. — Parmi les produits de décomposition ou dérivés de la cinchonine, on trouve la quinoléine, C^9H^7Az, et des bases pyridiques, lutidines, collidines, etc., ainsi que l'*acide cinchoninique* (quinoléine γ carbonique), $C^{10}H^7AzO^2$; on en a conclu que la cinchonine renferme deux groupements quinoléine, comme le montrent les formules suivantes :

Quinoléine

Acide cinchoninique

Cinchonine

La quinine ne différant de la cinchonine que par OCH^2 en plus, peut être envisagée comme la *méthoxyl-cinchonine*, $C^{19}H^{21}(OCH^3)Az^2O$.

Transformation des alcaloïdes du quinquina dans l'organisme. — A la suite de l'ingestion de ces alcaloïdes, on trouve que 90 p. 100 de la quinine passent rapidement dans les urines; la quinidine est éliminée lentement par les urines où on la trouve encore 7 jours après une absorption de 2 grammes, et plus de 50 p. 100 disparaissent complètement transformés; la cinchonine est aussi très lentement éliminée dans la proportion maximum de 11 p. 100, le reste disparaissant encore dans l'organisme.

ALCALOIDES DES STRYCHNÉES

Divers produits végétaux provenant des plantes du genre *Strychnos* contiennent trois alcaloïdes principaux : la *strychnine*, la *brucine* et la *curarine;* l'*igasurine* ne paraît être que de la brucine impure.

Strychnine et brucine se trouvent en proportion très variable dans les principaux produits végétaux qui les contiennent :

Noix vomique :	1,167 à 1,121 p. 100 de strychnine et brucine (*aa*);
Écorce de fausse angusture :	2,4 de brucine avec traces de strychnine;
Fève de Saint-Ignace :	1,39 de strychnine avec peu de brucine.

Ces deux alcaloïdes sont combinés avec un acide peu connu, l'*acide igasurique*, qui n'est peut-être que de l'acide malique, et ne se trouve qu'en très minime quantité dans les strychnées.

Usages des strychnées. — On emploie fréquemment en médecine, comme amers et à cause de leur action spéciale sur le système musculaire lisse, particulièrement dans les cas d'atonie du tube digestif, les teintures de noix vomique et de fausse angusture, plus rarement les solutions des sels des alcaloïdes purs, strychnine ou brucine (de 1 à 3 centigr. par jour); en revanche, le sulfate de strychnine sert fréquemment pour la destruction des animaux malfaisants (renards, loups). On observe que, depuis une dizaine d'années, l'usage de la strychnine dans un but criminel se répand de plus en plus, du moins en France, et que, parmi les poisons, elle est arrivée à occuper le second rang, immédiatement après l'arsenic qui est toujours le plus employé.

Contrepoisons. — Ceux de tous les alcaloïdes, vomitifs

et mieux emploi de la pompe œsophagienne pour vider et laver l'estomac, puis infusions concentrées et chaudes de café, chloral pour combattre l'action excito-motrice de la moelle, ou injection sous-cutanée d'ésérine.

STRYCHNINE, $C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}$.

Prismes incolores, assez volumineux, presque insolubles dans l'eau (6 667 p.), à réaction alcaline et saveur excessivement amère; presque insoluble dans l'éther (0,08 p. 100) excepté à l'état naissant de base libre, et dans l'alcool absolu, plus soluble dans le benzol (0,607 p. 100) et dans l'alcool étendu (0,4 — 0,8 p. 100) surtout à chaud (10 p. 100), très soluble dans le chloroforme (14 à 20 p. 100). La solution alcoolique est *dextrogyre*. C'est une base tertiaire *monoacide*, formant des sels bien cristallisés dont on emploie, en médecine, le **sulfate neutre** $(C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2})^{2}.SO^{4}H^{2}$,7 aq, petits prismes rectangulaires solubles dans 10 p. 100 d'eau, et l'**arséniate**; ces sels sont précipités de leur solution aqueuse par un léger excès d'acide, sous la forme de sel acide cristallisable, mais dissocié par l'eau bouillante.

Réactions de la strychnine. — 1° Solution saline, traitée par AzH^{3}, donne un précipité soluble dans un excès d'alcali, mais cristallisant rapidement; — 2° le bichromate de potassium donne, avec la solution acidulée de strychnine, des cristaux jaunes de *chromate de strychnine*, que $SO^{4}H^{2}$ concentré colore en bleu fugace, puis en violet et en groseille. Cette coloration bleu fugace est immédiate quand on touche un cristal de strychnine avec $SO^{4}H^{2}$ dans lequel on a dissous un peu de bichromate solide (sensibilité : 2/100 000 et même 1 / 1 000 000) ; elle est masquée par la présence des réducteurs tels que alcool méthylique, morphine, quinine, brucine et ptomaïnes ; — 3° acide sulfo-vanadique, coloration bleu pur, puis violette, puis cinabre; le mélange additionné d'eau vire au rose et conserve longtemps cette coloration (sensib. 1 / 1 000 000).

La strychnine est un poison tétanique extrêmement violent, qui amène rapidement la mort après un ou plusieurs *accès de tétanisme* manifestés par la contraction

spasmodique des mâchoires et la contracture du système musculaire entier, avec opisthotonos. L'accès dure de quelques secondes à cinq minutes ; l'excitabilité réflexe, devenue extrême, cause un nouvel accès au moindre bruit, au toucher le plus léger. L'homme ne survit pas en général à trois accès, et la mort survient par asphyxie. La strychnine agit primitivement sur les ganglions cardiaques, la moelle et le bulbe qu'elle excite d'abord et paralyse ensuite ; la paralysie des nerfs du système musculaire est donc secondaire par rapport à l'action sur le système nerveux central.

L'amertume de la strychnine, encore sensible à la dose extrême de 1 milligr. par litre, l'a fait employer pour falsifier les bières et y remplacer le houblon.

Dose toxique. — On admet que, pour amener la mort en deux heures, il faut pour un adulte de 0gr,04 à 0gr,08 de strychnine en ingestion buccale, 0gr,03 seulement en injection sous-cutanée.

BRUCINE, $C^{23}H^{26}Az^2O^4,4H^2O$.

Prismes rhomboïdaux obliques, efflorescents, incolores, presque insolubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, peu solubles dans la benzine (1,66 p. 100), très solubles dans l'alcool (66 p. 100) et le chloroforme (14 à 56 p. 100). La solution alcoolique est *lévogyre.* Base *monoacide* à sels bien cristallisés.

Réactions caractéristiques. — 1° Les sels de brucine en solution sont colorés en rouge par SO^4H^2 contenant un peu de AzO^3H (réactif d'Erdmann, sensible à 1/100 000) ; la coloration passe peu à peu à l'orangé, puis au jaune (distinction de la morphine) ; $SnCl^2$ solide fait repasser la teinte du jaune au rose groseille ; — 2° évaporée au bain-marie avec un peu d'acide azotique, la brucine laisse un résidu jaune qu'une goutte de $SnCl^2$ colore en violet (sensible à 1/1 000). Ces réactions réussissent en présence de la strychnine, tandis que la brucine empêche la réaction de l'acide sulfochromique sur

la strychnine; aussi, pour rechercher la strychnine dans la brucine, on décompose celle-ci en solution sulfurique par AzO^3H sans excès, et quand la coloration rouge a disparu, l'addition d'acide chromique fait apparaître la coloration bleue de la strychnine.

La brucine est encore un poison tétanisant, mais beaucoup moins toxique (de 24 à 38 fois moins, suivant les divers auteurs) que la strychnine à laquelle elle devrait être préférée pour l'usage médical.

Constitution de la strychnine et de la brucine. — Sous l'influence de l'acide chromique, ces deux bases donnent un même corps, $C^{16}H^{18}Az^2O^4$, à fonction acide, et semblent par suite contenir un même groupement $C^{16}H^{18}Az^2O^2$; puis tandis que la strychnine donne, sous l'influence de la chaleur (et de Zn), naissance à une lutidine pyridique volatile à 173°, la brucine chauffée avec HCl concentré perd deux molécules de chlorure de méthyle, ce qui suppose qu'elle contient deux groupes *méthoxyles* $(OCH^3)'$; on est ainsi conduit aux deux formules suivantes :

$C^{16}H^{17}(C^5H^5)Az^2O^2$ — Strychnine

$C^{16}H^{17}(C^5H^3[OCH^3]^2)Az^2O^2$ — Brucine

qui montrent que la brucine est la *diméthoxyl-strychnine;* le noyau C^5H^5 paraît pyridique.

CURARINE.

Principe actif du Curare ou Urari, extrait noir, solide, résineux et complexe, de l'écorce des *Strychnos Crevauxii, toxifera* et autres lianes exotiques de la même famille et des fruits du *Paullinia cururu,* qui sert à empoisonner les flèches des sauvages de l'Amérique du Sud, dans les régions tropicales. Elle cristallise en prismes incolores, hygroscopiques et très amers, solubles dans l'eau, l'alcool, le phénol, à réaction alcaline, et forme des sels cristallisables. Avec le bichromate de potassium, elle ne donne pas de cristaux, mais un précipité amorphe que SO^4H^2 colore en bleu persistant (sensible à 1/10 000); le réactif d'Erdmann la colore en violet brunâtre, puis en violet pur (distinction de la brucine).

C'est un poison extrêmement violent, dont une quan-

tité très minime, introduite par voie hypodermique, amène rapidement la mort par asphyxie consécutive à la paralysie des muscles inspirateurs; à l'inverse de la strychnine, elle agit tout d'abord sur les plaques terminales des nerfs moteurs dans les muscles striés qui continuent cependant à répondre à l'excitation électrique directe, mais sont définitivement soustraits à l'excitation nerveuse centrale. Elle n'agit pas sur les muscles lisses; aussi les mouvements cardiaques et péristaltiques persistent-ils jusqu'à la mort. Elle passe inaltérée dans le sang, et s'élimine par les fèces et les urines qui réduisent la liqueur cupro-potassique.

A été employée en injection hypodermique contre le tétanos.

ALCALOIDES DES SOLANÉES

On réunit, dans ce groupe, l'*atropine* contenue avec un peu d'hyoscyamine dans la belladone (*Atropa belladona*) et la stramoine (*Datura stramonium*), l'*hyoscyamine* et l'*hyoscine* de la jusquiame (*Hyoscyamus niger*) et du *Duboisia myoporoïdes*, la *solanine* des pousses de pommes de terre (*S. tuberosum*), des fruits de la morelle (*S. nigrum*), des *S. verbascifolium*, *lycopersicum* et *ferox*, et peut-être de la douce amère (*S. dulcamara*). La *daturine*, extraite du datura, n'est donc qu'un mélange d'atropine et d'hyoscyamine en proportions variables.

ATROPINE, $C^{17}H^{23}AzO^{3}$.

Existe dans les feuilles et racines de belladone, les feuilles et semences de stramoine, et dans leurs extraits et teintures employés souvent en médecine. Le sulfate d'atropine est à peu près exclusivement utilisé par la thérapeutique ophtalmologique, pour dilater la pupille.

Aiguilles fines, incolores, inodores; saveur amère, âcre, très désagréable; volatile à 140° avec décomposition partielle et odeur d'acide benzoïque; peu soluble dans l'eau froide et l'éther, très soluble dans l'alcool (8 p.) et dans le chloroforme (3 p.), *lévogyre*. Base *monoacide*, forme des sels bien cristallisés.

Sulfate d'atropine, $(C^{17}H^{23}AzO^3)^2.SO^4H^2$, aiguilles déliées, incolores, et réunies en aigrettes, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Réactions de l'atropine : — 1° Calcinée, dégage une odeur d'acide benzoïque; — 2° chauffée à 150° avec SO^4H^2, donne une odeur de miel très parfumée; — 3° oxydée par le mélange d'acide sulfurique et bichromate de potassium, elle se décompose avec production d'aldéhyde et d'acide benzoïques à odeur très nette; — 4° additionnée goutte à goutte d'une solution sulfurique de chlorate de potassium, elle donne, par l'agitation, des stries bleu verdâtre peu intenses, puis une coloration uniforme légèrement verte; — 5° arrosée de quelques gouttes d'acide azotique fumant qu'on évapore au bain-marie, elle laisse un résidu jaunâtre, soluble en *violet* dans la potasse alcoolique (réaction de Vitali, sensible à 1/1 000 000); — 6° réaction physiologique, dilatation de la pupille par application locale, sensible avec une goutte de solution à 1/130 000, mais commune à certaines ptomaïnes mydriatiques, à la cocaïne et à l'hyoscyamine.

Chauffée à 100° avec HCl concentré ou BaH^2O^2, l'atropine s'hydrate et se dédouble en *acides tropique, atropique* et *isatropique*, ces deux derniers isomères de l'acide cinnamique, $C^6H^5.C^2H^2.COOH$, et en une base nouvelle, **la tropine** cristallisée en lamelles incolores, fusible à 61°, volatile à 229°, et qui se rattache à la pyridine :

$$\underset{\text{Atropine}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide tropique}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Tropine}}{C^8H^{15}AzO}$$

Inversement, le tropate de tropine, sel cristallin, incolore, très soluble dans l'eau et dépourvu de toutes les propriétés de l'atropine, régénère celle-ci en perdant une molécule d'eau, quand on le traite par HCl étendu :

$$\underset{\text{Tropate de tropine}}{C^9H^9O^3.C^8H^{16}AzO} = H^2O + \underset{\text{Atropine}}{C^{17}H^{23}AzO^3}$$

En remplaçant l'acide tropique par d'autres oxyacides, on

obtient des **tropéines** comparables à l'atropine; ainsi l'acide oxytoluique, $OH.C^6H^3:CH^3.CO^2H$, l'acide benzoïque, $C^6H^5.CO^2H$, donnent :

$$\underset{\text{Ac. oxytoluiq.}}{C^8H^8O^3} + \underset{\text{Tropine}}{C^8H^{15}AzO} = H^2O + \underset{\text{Homatropine}}{C^{16}H^{21}AzO^3}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Tropine}}{C^8H^{15}AzO} = H^2O + \underset{\text{Benzoïlhomatropine}}{C^{15}H^{19}AzO^2}$$

Ces tropéines ont une activité physiologique identique à celle de l'atropine, attribuable par conséquent au radical de la tropine qu'elles renferment.

Les formules suivantes traduisent la constitution moléculaire de ces différents composés :

```
         CH²
         /\
  HC   ||  |  CH²
  HC   ||  |  CH.CH(OH).CH³
         \/
       Az.CH³
       Tropine
```

```
  CH²OH
  |
  CH(C⁶H⁵)
  |
  COOH
  Acide tropique
```

```
         CH²
         /\
  HC   ||  |  CH²               ┌   CH²OH   ┐
  HC   ||  |  CH.CH—.O.[CO.CH.C⁶H⁵]
         \/       |
       Az.CH³   CH³             (Tropyle)
           Atropine
```

L'atropine et ses sels sont des poisons redoutables pour l'homme; aussi, bien qu'employée quelquefois à l'intérieur, à la dose de 1/2 à 2 milligr. comme antinévralgique et analgésique, comme excitateur des fibres lisses (constipation, spasmes des sphincters), et contre les sueurs nocturnes des phtisiques, utilise-t-on surtout son *action mydriatique* par application locale de quelques gouttes de solution de sulfate neutre à 1 p. 50 d'eau; la dilatation de la pupille, dans ces conditions, est constante. Elle était d'ailleurs déjà conseillée par Galien, en lotion alcoolique, pour faire disparaître l'iris bleuâtre et transformer un œil d'un bleu tendre en œil noir, et fut encore utilisée comme cosmétique dans

l'Italie du moyen âge. Sous son influence, les objets paraissent rapetissés (**micropsie**).

Beaucoup d'ophtalmologistes substituent aujourd'hui les tropéines à l'atropine.

A dose exagérée, elle provoque la dilatation pupillaire, un délire furieux, des hallucinations suivies de phénomènes de dépression et de paralysie; la mort survient dans le coma. $0^{gr},005$ d'atropine en injection hypodermique suffisent pour amener la mort. Elle donne lieu à un phénomène d'accumulation tout spécial dont il faut se défier.

L'atropine passe rapidement dans la circulation et s'élimine très vite par le rein, ce qui explique peut-être pourquoi les enfants y sont moins sensibles que les adultes, et comment certains animaux, les lapins, les rats, les cobayes, peuvent manger impunément des feuilles de belladone, alors que leur chair est toxique pour l'homme. Chez ces animaux, une rapide élimination contre-balance probablement l'absorption; car l'intoxication se produit par une injection intra-veineuse d'alcaloïde à dose bien moindre que celle qui, prise par l'estomac, serait encore inoffensive.

L'atropine a été proposée comme antidote physiologique de la *muscarine;* elle ramène à l'état normal les mouvements du cœur arrêtés par cette dernière, elle est également antagoniste de la *pilocarpine*.

Contrepoisons. — Vomitifs et pompe stomacale; tannin, iodure iodé, café fort. — On a conseillé, comme contrepoisons physiologiques, la morphine, l'ésérine, l'acide cyanhydrique.

HYOSCYAMINE, $C^{17}H^{23}AzO^{3}$.

Base *isomère de l'atropine,* qui constitue le principe actif de la jusquiame, mais existe, mélangée à l'atropine, dans la

belladone et la stramoine (*daturine*) (1). Aiguilles soyeuses, incolores, à odeur répugnante et étourdissante quand elle est impure, saveur âcre et désagréable, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et à réaction alcaline. Base *monoacide*, dont les sels sont incristallisables.

HCl concentré ou les alcalis dédoublent l'hyoscyamine, comme l'atropine, en acide tropique et tropine, et les deux produits recombinés donnent toujours de l'atropine.

Chauffée pendant 5 heures à l'abri de l'air, à 109-110°, ou abandonnée à la température ordinaire en présence d'une trace d'alcali en solution alcoolique, l'hyoscyamine se transforme intégralement en atropine. Elle donne toutes les réactions de cette dernière, excepté celle de VITALI.

Elle est très toxique et, comme l'atropine, appliquée localement elle dilate la pupille mais plus lentement et plus longtemps; elle fait voir les objets agrandis (**mégalopsie**) et détermine le sommeil, au lieu du délire furieux que produit la belladone. De là l'emploi de son extrait, de sa teinture ou de l'alcaloïde à la dose de 2 à 10 milligr. comme calmant à l'intérieur, particulièrement contre le symptôme douleur, les névralgies et les insomnies.

L'**hyoscine** est encore un isomère de l'atropine et constitue l'hyoscyamine amorphe du commerce; retirée des eaux mères de l'hyoscyamine; se dédouble, sous l'action de la baryte, en acide tropique et **pseudotropine**, isomère de la tropine et volatile à 241-243°.

Hypnotique à la dose de 1/4 à 1/3 de milligr.; le plus efficace des sédatifs de l'excitation psychique interne avec impulsion motrice violente.

La **duboïsine**, alcaloïde mydriatique du *Duboisia myoporoides*, n'est que de l'hyoscyamine mélangée à de l'hyoscine et de la pseudohyoscyamine.

(1) Existe à l'état de trace (0,001 p. 100) dans la laitue, *Lactuca sativa* (DYMOND).

SOLANINE, $C^{43}H^{71}AzO^{16}$.

Glucoside basique, à formule non encore définitivement fixée, qui constitue le principe vénéneux des fruits de la morelle noire et des pommes de terre trop jeunes ou germées et de leurs pousses. Le tableau suivant indique la répartition de l'alcaloïde dans les diverses parties des pommes de terre :

1,000 de pommes de terre contiennent de solanine :

	Tubercules trop jeunes	Tubercules germés
Tubercule entier	0,32	0,42
Partie charnue	0,24	0,32
Épluchures	0,36	0,48

Cristaux soyeux incolores ; saveur âcre, amère et nauséeuse ; se gonfle au contact de l'eau, se dissout dans l'alcool (500 p.) et dans l'alcool amylique ; ces solutions, même au 2/1000, gélatinisent à froid. Par la sublimation, elle se décompose avec odeur de caramel et production de solanidine ; tous les acides et le suc gastrique la dédoublent en glucose et **solanidine** cristallisable, gélatinisante, plus basique que la solanine :

$$\underset{\text{Solanine}}{C^{43}H^{71}AzO^{16}} + 3H^2O = \underset{\text{Solanidine}}{C^{25}H^{41}AzO} + \underset{\text{Glucose}}{3C^6H^{12}O^6}$$

Cette solanidine existe dans les jets de pommes de terre, au printemps, dans la proportion de 1 gr. 50 par kilogr. La formule précédente indique 63 p. 100 de glucose, alors que HILGER n'en a jamais obtenu plus de 36 p. 100. La solanine est donc un glucoside qui n'a que peu de propriétés basiques.

Réactions de la solanine et de la solanidine : — 1° Gélatinisation des solutions ; — 2° dédoublement par les acides, avec production de glucose (solanine seule) ; — 3° $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$, coloration bleue, puis verte ; — 4° évaporées avec SO^4H^2 à 1 p. 100, coloration rouge, puis pourpre et brun rougeâtre, passant par le refroidissement au violet, noir, bleu, puis vert ; — 5° par l'acide sulfo-sélénieux, coloration jaune serin, puis brunâtre, avec anneau rose après une demi-heure.

La solanine est un poison narcotique et paralysant des centres nerveux et des extrémités terminales des

nerfs sensibles et moteurs, moins toxique cependant que les autres alcaloïdes des solanées, qui produit la dilatation de la pupille, bien que VULPIAN ait prétendu que l'extrait de douce-amère seul soit mydriatique.

La solanine se transforme dans l'intestin, et passe dans le sang à l'état de solanidine qui est éliminée par les urines qu'elle rend quelquefois alcalines et albumineuses.

Contrepoisons. — Lavage de l'estomac, potion calmante et lait.

ALCALOIDES DE LA FÈVE DE CALABAR

ÉSÉRINE OU PHYSOSTIGMINE, $C^{15}H^{21}Az^{3}O^{2}$.

Cristaux tabulaires rhombiques, incolores, mais très altérables, insipides, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'alcool amylique; forte réaction alcaline, et *monobasique;* forme des sels qui se décomposent à l'air, comme d'ailleurs l'ésérine libre.

Le **sulfate d'ésérine** $(C^{15}H^{21}AzO^{3}O^{2}).S^{2}O^{4}H^{2}$, cristallisé, est le sel employé en médecine.

Réactions de l'ésérine : — 1° Coloration rouge brun par $SO^{4}H^{2}$ + eau de Cl; — 2° coloration rouge par un hypochlorite sans excès; — 3° coloration jaune citrin devenant orangée par l'acide sulfo-sélénieux; — 4° la solution sulfurique, additionnée de AzH^{3}, se colore peu à peu en rose à l'air; le mélange, chauffé au bain-marie, à l'air, passe au rouge, jaune, vert et enfin *bleu;* le résidu acidifié devient violet pourpre par transmission, rouge carmin fluorescent par réflexion (étendre d'eau); la solution bleue évaporée au bain-marie, laisse une matière colorante bleue soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisable, teignant la soie sans mordant; — 4° les solutions dans les acides se colorent en rose, puis en rouge cerise après 24 heures; — 5° action physiologique locale (sensible à 5/10 000).

Le **sulfate d'ésérine** est employé en solution aqueuse à 1 p. 100 en instillation dans l'œil, pour faire contrac-

ter la pupille ; elle est donc, à ce point de vue, *antagoniste de l'atropine*. L'ésérine est un poison excessivement dangereux, qui provoque une entérite violente, même après administration par voie hypodermique, déprime les fonctions de la moelle, diminue la sensibilité réflexe, et paralyse le cœur et les muscles inspirateurs ; elle est aussi *antagoniste de la strychnine* et, par suite, spécifique du tétanos (dose de 1/2 à 2 milligr. à l'intérieur) ; elle est éliminée par la salive avec réabsorption continue, ainsi que par les reins.

Calabarine.— Autre alcaloïde de la fève de Calabar, insoluble dans l'éther ; ne contracte pas la pupille et provoque le tétanos chez les animaux à sang froid.

ALCALOIDES DU CAFÉ, DU THÉ ET DU CACAO

Ces alcaloïdes sont au nombre de deux : la *caféine*, contenue dans le café vert (1 p. 100), à côté des *acides caféique* et *cafétannique*, le thé (2 à 4 p. 100), le houx du Paraguay (0,5-0,8 p. 100), la noix de kola, le maté et les fruits du *Paullinia sorbilis*, dont le **guarana** constitue la pulpe (1 à 5 p. 100) ; — la *théobromine* est l'alcaloïde des fèves de cacao (1,5 p. 100).

CAFÉINE, $C^8H^{10}Az^4O^2,H^2O$.

Longues aiguilles cristallines, blanches, extrêmement légères, saveur peu amère ; perd 1 aq. au-dessus de 150°, fond vers 230°, se volatilise à 384° ; soluble dans 98 d'eau, 25 d'alcool à 85°, peu soluble dans l'éther (0,33 p.100) ; très soluble dans C^6H^6,CCl^3H et l'alcool amylique, cristallise avec la plus grande facilité de ses solutions. La solubilité dans l'eau est notablement augmentée par le benzoate ou le salicylate de Na et l'antipyrine. *Monobasique*, la caféine forme avec les acides des sels cristallisables, mais peu stables et décomposés par

simple ébullition avec l'eau. Le ***phénate de caféine,*** stable, non caustique, sert en injections hypodermiques.

Réaction de la caféine: — Évaporée lentement avec de l'eau chlorée ou avec AzO^3H, elle laisse un résidu jaunâtre qui vire au pourpre violet sous l'action des vapeurs d'AzH^3 sans excès (murexide).

La potasse à l'ébullition la décompose avec production de méthylamine.

Théobromine, $C^7H^8Az^4O^2$.

Poudre blanche, cristalline, à saveur très amère, fusible à 290°, volatile à 290-295°, peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, plus soluble dans l'alcool amylique et l'ammoniaque.

Monobasique, forme des sels encore décomposables par ébullition avec l'eau, et donne, comme la caféine, la réaction de la murexide.

Constitution de la caféine et de la théobromine. — Ces deux alcaloïdes se rattachent à la xanthine, $C^5H^4Az^4O^2$ (p. 295), dont elles sont les dérivés méthylés; en effet, on a effectué la synthèse de la théobromine et de la caféine en partant de la xanthine :

$$\underset{\text{Xanthine plombique}}{C^5H^2PbAz^4O^2} + \underset{\text{Iodure de méthyle}}{2CH^3I} = \underset{\text{Diméthylxanthine, théobromine}}{C^5H^2(CH^3)^2Az^4O^2} + PbI^2$$

$$\underset{\text{Théobromine argentique}}{C^5HAg(CH^3)^2Az^4O^2} + CH^3I = \underset{\text{Triméthylxanthine, caféine}}{C^5H(CH^3)^3Az^4O^2} + AgI$$

La **théobromine** n'a pas d'action appréciable sur le cœur et le système nerveux.

On a préconisé, comme diurétique, un mélange cristallin, très facilement résorbé, quoique peu soluble dans l'eau froide, de théobromine sodée (50 p. 100) et de salicylate de Na, sous le nom de **diurétine**.

Action physiologique de la caféine et de la théobromine. — La **caféine** (à l'état de sel ou en infusion de café) est un bon diurétique; ce résultat est dû à son action tonique sur le cœur qui fait d'ailleurs employer

fréquemment, en injections hypodermiques, soit l'alcaloïde, soit son phénate; elle combat le sommeil provoqué par les opiacés et autres narcotiques. Par ses propriétés antidéperditives, stimulantes et analgésiantes, elle constitue un médicament d'épargne utilisé par les marcheurs, coureurs, ascensionnistes, etc.

L'**éthoxycaféine**, $C^8H^9(OC^2H^5)Az^4O^2$, produit de laboratoire, cristallisé et soluble, possède une action sédative sur le système cérébro-spinal.

Transformation de la caféine et de la théobromine dans l'économie. — Après son ingestion, la caféine est rapidement absorbée; en petite quantité, elle disparaît complètement; à plus forte proportion, elle passe en partie dans l'urine en provoquant la diurèse; l'élimination est terminée en quelques heures. La théobromine se comporte comme la caféine, à cette différence près que, par suite de sa moindre solubilité, elle est résorbée et éliminée plus lentement.

ALCALOIDES DES VERATRUM

Les graines de cévadille (*Veratrum sabadilla*) contiennent, unis à l'*acide vératrique* ou diméthylprotocatéchique, trois alcaloïdes : la *cévadine*, ancienne vératrine de Merck (0,9 par kilog.), la *vératrine* (0,6/1000), et la *cévadilline* (0,3/1000).

Les graines d'ellébore blanc (*V. album*) et d'ellébore vert (*V. viride*) contiennent surtout de la *Jervine* à côté de la cévadine et d'autres alcaloïdes moins importants.

Cévadine (ancienne vératrine), $C^{32}H^{49}AzO^9$.

Cristaux blancs, efflorescents, dont une trace détermine des picotements douloureux de la muqueuse nasale et des éternuements discontinus; peu solubles dans l'eau, plus

solubles dans l'alcool (10 à 12 p.), le chloroforme (2 p.) et l'éther. Réaction alcaline, forme des sels solubles et difficilement cristallisables.

Réactions chimiques : — 1° Ébullition avec HCl concentré, la colore en rouge groseille (sensib. 2/10000); — 2° par SO^4H^2, coloration jaune fluorescente, puis orangée et carmin; — 3° vapeurs de Br, puis SO^4H^2, coloration violette; — 4°, la vératrine, mélangée d'une trace de sucre et additionnée de SO^4H^2, se colore en jaune, vert foncé, bleu pur, puis violet sale (sensib. 1/10 000).

La cévadine et ses sels sont vomitifs, très irritants et très toxiques.

La dose toxique, pour l'homme, est de $0^{mgr},003$, d'après Taylor.

PRINCIPE ACTIF DU COLCHIQUE

Colchicine, $C^{23}H^{27}AzO^{75},H^2O$.

Contenue dans les bulbes (0,4 p. 1000) et semences (3 p. 1000) de colchique (*Colchicum autummale*), mais disséminée dans toutes les parties de la plante.

Masse jaunâtre, amorphe, fusible à 140°, lentement mais très soluble dans l'eau froide (solution neutre), très soluble dans l'alcool (solution lévogyre), le chloroforme, l'alcool amylique, insoluble dans l'éther, la benzine et l'éther de pétrole; extrêmement altérable au contact des réactifs, surtout à l'air et à chaud. Les acides la transforment en **colchicéine**, soluble dans la benzine et donnant les mêmes réactions de coloration que la colchicine, et en un corps qui réduit la liqueur cupro-potassique; ce n'est donc pas un véritable alcaloïde.

Réactions chimiques : — 1° SO^4H^2 sur la base solide donne une coloration *jaune* (sensib. 5/100000); — 2° la solution sulfurique jaune, traitée par le réactif d'Erdmann, donne une coloration verte, puis *bleue*, qui passe ensuite au violet et se décolore; — 3° par AzO^3H de $D=1,4$, coloration violet fugace que la potasse fait virer au *rouge orangé* (sensib. 1/10000); — 4° l'acide sulfo-vanadique (1 gr. vanadate d'AzH^4 pour 200^{cc}

SO^4H^2) donne, avec la colchicine solide, une coloration verte fugace virant au brun violacé.

La colchicine est un poison irritant extrêmement violent, dont l'action se rapproche de celle de la vératrine et de l'aconitine; elle produit à la gorge une sensation de strangulation, détermine des tremblements dans les membres, et même, à haute dose, des accès tétaniques; la température baisse, le pouls devient petit et s'accélère, la respiration est oppressée. Du côté de l'estomac et de l'intestin, vomissements et superpurgation, en même temps que *diurèse très forte*. La résorption est très lente, de sorte qu'une partie est rejetée avec les fèces, une autre partie est absorbée et excrétée par les urines. Chez l'homme, elle est toxique à la dose de 2 grammes d'extrait, ou 0,07-0,08 d'alcaloïde; à la dose de 0g,005, elle est purgative; à dose moindre, elle n'agit plus sur le tube digestif et produit seulement de la diurèse, avec augmentation de la sécrétion d'acide urique, irritation substitutive et congestion des surfaces articulaires, mais s'accumule dans l'organisme à cause de la lenteur de son élimination.

On emploie en médecine, dans les affections cardiaques, rhumatismales et goutteuses, le vin, le vinaigre et l'extrait de colchique. La colchicine a servi aussi à remplacer le principe amer du houblon dans la bière.

ALCALOIDES DES ACONITS

Les aconits fournissent plusieurs alcaloïdes probablement unis à l'*acide aconitique*, l'*aconitine* et la *napelline* de l'*Aconit napel*, la *picroaconitine* et l'*homonapelline* des racines de la même plante, enfin la *pseudoaconitine* (aconitine des droguistes), et la *japaconitine* de l'*Aco-*

nitum ferox. La première seule est employée en médecine.

ACONITINE, $C^{33}H^{43}AzO^{12}$.

Cristaux tabulaires, rhombiques, incolores, inodores, un peu amers et produisant, même à l'état de trace, une sensation persistante de gêne constrictive de l'arrière-bouche tout à fait caractéristique; elle irrite aussi vivement la muqueuse nasale; elle s'altère à 140°; insoluble dans l'eau et le pétrole, elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine; ces solutions sont *lévogyres.* Elle est extrêmement altérable par les acides et les alcalis, déjà à froid; à chaud, elle est dédoublée en acide benzoïque et **aconine** :

$$\underset{\text{Aconitine}}{C^{33}H^{43}AzO^{12}} + H^2O = \underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Aconine}}{C^{26}H^{39}AzO^{11}}$$

L'aconine est un tétraphénol amorphe, qui paraît constituer la **napelline** et l'**acolyctine**; l'aconitine serait son éther monobenzoïque :

$$\underset{\text{Aconine}}{C^{26}H^{35}AzO^7(OH)^4} \qquad \underset{\text{Aconitine}}{C^{26}H^{35}AzO^7.(OH)^3(O.C^7H^5O)}$$

L'aconitine est *monobasique,* et forme des sels bien cristallisés, incolores et inaltérables, dont on emploie surtout le nitrate.

Réactions chimiques. — Les réactions de coloration fournies par SO^4H^2 et PhO^4H^3 avec divers produits impurs ne réussissent pas avec les échantillons d'aconitine ou de ses sels purs et bien cristallisés. Comme la cocaïne, soumise à la réaction de VITALI (voir Atropine, p. 381), elle donne l'odeur de menthe poivrée du benzoate d'éthyle; reste uniquement la réaction physiologique.

Action physiologique. — Agit à la fois sur les muscles et sur le cœur. — 1° Sur les muscles des membres, elle détruit la motricité nerveuse, en agissant sur la terminaison périphérique (plaque musculaire), de sorte que la sensibilité est conservée aussi longtemps que les nerfs moteurs permettent encore les mouvements réflexes, et que l'excitabilité électrique persiste (effet

analogue à celui de la curarine); — 2° sur le cœur, déprime et ralentit ses mouvements, fait baisser la pression artérielle, puis paralyse les ganglions moteurs; il en résulte des troubles respiratoires, de la cyanose, un refroidissement et une diurèse abondante. La mort survient par asphyxie consécutive à la paralysie du cœur.

L'aconitine pure est peut-être le poison le plus actif qu'on connaisse aujourd'hui, et doit être administrée par fractions de milligramme (granules à un dixième ou à un douzième); bien qu'on donne comme dose toxique, chez l'adulte, le chiffre de 4 milligrammes, les accidents mortels sont déjà nombreux qui sont survenus avec une dose beaucoup moindre (1 milligramme). L'aconitine combat l'élément douleur concomitant des fluxions séreuses catarrhales ou rhumatismales, et réussit bien contre les névralgies rebelles non symptomatiques.

Picroaconitine, $C^{31}H^{45}AzO^{20}$, substance amorphe, amère, ne paraissant pas toxique.

Pseudoaconitine, népaline, $C^{36}H^{49}AzO^{11}$, cristaux blancs, de saveur brûlante, solubles dans l'eau, moins solubles que l'aconitine dans les dissolvants neutres. Paraît encore plus dangereuse que l'aconitine, et s'en différencie en ce qu'elle donne, comme l'atropine, la réaction de VITALI (p. 381).

ALCALOIDE DES FEUILLES DE COCA

COCAINE, $C^{17}H^{21}AzO^{4}$.

Les feuilles de l'*Erythroxylon coca* contiennent environ 2 grammes de cocaïne par kilogramme.

Prismes clinorhombiques incolores, fusibles à 98°, un peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther; solution à saveur amère prononcée. *Monobasique*, forme des sels difficilement cristallisables, sauf le **chlorhydrate**, $C^{17}A^{21}AzO^{4}.HCl$, employé en médecine.

Réactions de la cocaïne : — 1° 2 à 3 gouttes de solution de cocaïne, additionnées de 2 à 3 cc. d'eau chlorée et de 2 gouttes de solution de $PdCl^2$ à 5 p. 100, donnent un précipité rouge insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'hyposulfite de soude, lentement décomposé par l'eau ; — 2° la réaction de VITALI (voir Atropine, p. 381) dégage une odeur distincte de menthe poivrée (F. DA SILVA), due à la formation de benzoate d'éthyle (BÉHAL), mais produite aussi par l'aconitine et l'acide hippurique ; — 3° la cocaïne donne, avec $AuCl^3$, un chloro-aurate, et, avec l'acide picrique, un picrate, tous deux insolubles et de forme cristalline caractéristique (SONNIÉ-MORET) ; — 4° réaction physiologique.

Hydratée par les acides étendus à chaud, la cocaïne est profondément décomposée :

$$\underset{\text{Cocaïne}}{C^{17}H^{21}AzO^4} + 2H^2O = \underset{\text{Ecgonine}}{C^9H^{15}AzO^3} + \underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3OH}$$

L'*ecgonine* est une base qui perd CO^2 au delà de 198°, et donne l'**Isotropine** $C^8H^{15}AzO$.

Inversement, on effectue la synthèse de la cocaïne en chauffant à 100° un mélange d'ecgonine, iodure de méthyle et anhydride benzoïque. Ces diverses réactions ont servi à établir les formules de constitution suivantes de l'ecgonine et de la cocaïne.

```
     CH²                 H-  C.OCH³               H-  C-OCH³
    /  \                    /  \                     /  \   /H
HC ‖    CH²             HC ‖    CH²              HC ‖    C<
HC ‖    CH.CH²OH        HC ‖    C<H              HC ‖      C⁷H⁵O
    \  /                    \  /  CO²H               \  /   /H
   Az.C²H⁵                 Az.C²H⁵                    C<
                                                         CO².CH³
                                                   Az.C²H⁵
  Isotropine               Ecgonine                 Cocaïne
```

Propriétés physiologiques. — Le chlorhydrate de cocaïne chimiquement pur est un anesthésique local employé beaucoup, en solution à 1 ou 2 p. 100, dans la pratique des maladies des yeux, en injections hypodermiques pour l'avulsion des dents, en badigeonnages locaux pour insensibiliser les muqueuses ; l'anesthésie dure de 5 à 6 minutes ; on l'a même essayé avec un certain succès dans les grandes opérations, par injec-

tions réitérées; cependant on ne doit pas dépasser 5 centigr., en injection hypodermique, sous peine de voir des accidents se produire. La cocaïne est encore un peu mydriatique, comme l'atropine, et ralentit d'abord, puis accélère la sécrétion rénale. A dose trop forte, après une accélération de la respiration et des mouvements du cœur, survient une paralysie des extrémités des nerfs moteurs, et la mort arrive par arrêt de la respiration. La cocaïne disparaît assez rapidement, dans l'organisme vivant aussi bien que dans le cadavre (SONNIÉ-MORET).

ALCALOIDE DES FEUILLES DE JABORANDI

Les diverses parties du jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius*), et particulièrement les feuilles, contiennent un alcaloïde doué de propriétés sialagogues et sudorifiques énergiques, la *pilocarpine*, et un isomère mal connu, la *jaborine*, qui serait son antagoniste physiologique, comme l'atropine.

PILOCARPINE, $C^{11}H^{16}Az^2O^2$.

Liquide épais, incolore, hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, *dextrogyre*, décomposé par la chaleur, au contact de la soude caustique, en triméthylamine, bases pyridiques, acide butyrique, etc. Par hydratation avec l'eau bouillante, elle se dédouble en triméthylamine et en acide β pyridinolactique. Ces considérations permettent de considérer la pilocarpine comme la bétaïne (p. 282) de l'acide β pyridinolactique.

$$C^5H^4Az(\beta)\text{—}C(OH)\begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases} \qquad C^5H^4Az(\beta).C\begin{cases} CH^3 \\ \text{———}Az(CH^3)^3 \\ O\text{-}O \diagup \end{cases}$$

Ac. β pyridinolactique — Pilocarpine

Base tertiaire *monoacide*, forme des sels bien cristallisés :

on emploie, en médecine, le **chlorhydrate**, $C^{11}H^{16}Az^2O^2.HCl$, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme.

La pilocarpine ne possède que la réaction suivante : traitée par le mélange de SO^4H^2 et $Cr^2O^7K^2$, elle donne une coloration verte due à une matière qui possède un spectre d'absorption particulier (?).

Employée en infusions de feuilles, en pilules de 1 à 3 centigr. de son chlorhydrate, ou en injections d'une solution de 1 à 2 centigr. du sel pour provoquer une hypersécrétion de sueur et de salive ; agit de la même façon sur les glandes lacrymales. Appliquée sur l'œil, elle contracte la pupille. A dose un peu forte, elle provoque des symptômes d'intoxication qui rappellent ceux de la nicotine, mais disparaissent assez rapidement. La pilocarpine est *antagoniste* de l'atropine.

ALCALOIDES DES CHAMPIGNONS

Il existe de nombreuses variétés de champignons vénéneux, que Kobert a partagées en quatre sections, d'après la nature de leur principe actif :

1° Champignons à muscarine : — *Agaricus muscarius, Amanita pantherina, Boletus luridus ;*

2° Champignons à sucs laiteux : — Espèces du genre *Lactarius*, dont quelques-unes sont cependant comestibles ;

3° Champignons contenant l'acide helvellique, volatil par dessiccation, ou entraîné par l'eau chaude : — *Helvella esculenta.*

4° Champignons à phalline : — *Amanita phalloïdes.*

Muscarine, $C^5H^{15}AzO^3$ ou $C^5H^{14}AzO^2.OH$.

Découverte d'abord dans la fausse oronge (*Ag. muscarius*) ; se trouve dans les produits de la putréfaction peu avancée des viandes de poisson ; produite par l'oxydation de la choline au moyen de AzO^3H concentré.

Cristaux très déliquescents, à réaction fortement alcaline,

attirent CO^2 de l'air; très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme; base *monoacide*, sature parfaitement les acides et forme des sels neutres, cristallisables et déliquescents; le carbonate neutre bleuit le tournesol; elle précipite les sels de Cu, Ag, Pb, réduit le ferricyanure ferrique, et ne précipite ni l'iodure de potassium iodé, ni $PtCl^4$.

La muscarine est extrêmement vénéneuse et provoque les symptômes suivants : salivation et larmoiement abondants, diarrhée profuse, pertes séminales et urinaires, contraction de la pupille, convulsions très courtes, et mort par arrêt du cœur.

Contrepoison. — L'atropine (injection hypodermique) est le meilleur *antidote* de la muscarine.

La **Phalline** est, d'après KOBERT, une toxalbumine végétale qui se trouve dans la proportion de 1 p. 100 dans le champignon desséché.

Elle tue les chiens et les chats, en injection souscutanée à la dose de 1/2 milligr. par kilogr. d'animal, et perd ses propriétés par la coction.

Le seul moyen préventif, contre les empoisonnements par les champignons, consiste à les blanchir dans de l'eau bouillante contenant 40 gr. de fort vinaigre par litre, pour dissoudre l'alcaloïde; la cuiller d'argent ne fournit aucune indication.

ALCALOIDE DE L'ERGOT DE SEIGLE

ERGOTININE, $C^{35}H^{40}Az^4O^6$.

Fines aiguilles incolores, devenant facilement amorphes au contact de la lumière; contenue dans la proportion de $0^{gr},30$ à $0^{gr},70$ par kilogr. d'ergot récent; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; la solution alcoolique, incolore et *dextrogyre*, possède une fluorescence violette; elle devient rapidement jaune, puis verte, puis brune, et, finalement, ne

contient plus qu'une résine. Base faible, *monoacide*, forme des sels cristallisables, à réaction acide : $C^{35}H^{40}Az^{4}O^{6}.HCl$.

Additionnée d'un peu de $SO^{4}H^{2}$ et d'éther acétique, elle donne une couleur orange qui passe rapidement au violet et au bleu.

L'ergot de seigle et son principe actif, l'ergotinine, excitent la contractilité des fibres musculaires lisses, en particulier celles de l'utérus et des vaisseaux capillaires sanguins, d'où leur emploi contre les hémorrhagies internes et externes. A haute dose, elle provoque de graves accidents : ergotisme convulsif ou ergotisme gangreneux, observés à la suite de l'usage de pain fabriqué avec des farines contenant du seigle ergoté.

A la suite des bases végétales de nature alcaloïdique, nous placerons un certain nombre de corps qui, en raison de leurs applications médicales et de leur action physiologique, ont été quelquefois rapprochés des alcaloïdes : ce sont la santonine, la picrotoxine, la cantharidine et la digitaline.

SANTONINE, $C^{15}H^{18}O^{3}$.

Principe actif du *semen contra*. Prismes orthorhombiques incolores, jaunissant à la lumière, à saveur presque nulle, fusibles à 136°, presque insolubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, peu solubles dans l'alcool (43 p.) et l'éther (58 p.), très solubles dans l'alcool chaud (2,7 p. à 80°) et *lévogyres*. Très peu soluble dans les acides étendus, elle se dissout facilement dans les liquides alcalins, par suite de son caractère *faiblement acide;* elle forme, avec les bases, des sels cristallisés, mais dissociés par l'eau chaude, dont la solution précipite les sels métalliques.

L'ébullition prolongée avec l'eau de baryte l'hydrate et la convertit en **acide santonique,** $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Réactions spéciales : — 1° La santonine est colorée, à chaud,

en rouge fugace par KHO alcoolique, surtout après insolation; — 2° elle se dissout en jaune, à chaud, dans SO^4H^2; — 3° chauffée doucement avec SO^4H^2 aux 2/3 jusqu'à coloration jaune, refroidie, puis additionnée d'une trace de $FeCl^3$ à 0,66 p. 100, elle donne un liquide trouble qui, chauffé de nouveau, se colore en rouge (LINDE); — 4° quelques paillettes chauffées dans une capsule avec 20-30mgr. de CyK donnent coloration rouge, puis brune; la solution aqueuse de la masse est fluorescente, brune par transparence, verte par réflexion (SCHERMER).

La santonine est la lactone ou anhydride interne de l'acide santonique ou diméthylnaphtalinelactique :

$$C^{10}H^9O(CH^3)^2.CHOH.CH^2.COOH \qquad C^{10}H^9O(CH^3)^2.\overset{\frown O \frown}{CH.CH^2.CO}$$

Acide santonique — Santonine

La santonine est un vermifuge très actif contre les oxyures et les lombrics (graine aux vers; biscuits, bonbons, chocolat à la santonine), à la dose maximum et déjà dangereuse de 1 gr. chez l'homme, de 0,25 à 0,30 pour les enfants; une dose plus élevée fait voir les objets colorés en jaune et peut provoquer des accidents graves. Sous son influence, la peau peut prendre passagèrement une teinte ictérique, et l'urine contenir une substance jaune que la potasse colore en rouge intense. La santonine paraît être absorbée en majeure partie dans les régions supérieures de l'intestin, et transformée en deux principes, l'un éliminé par les urines qui le cèdent au chloroforme et qui donne les réactions de coloration de la santonine, l'autre éliminé par la muqueuse intestinale. Les urines, colorées du jaune au vert, virent au rouge cèdré ou pourpre par addition d'un alcali.

PICROTOXINE, $C^{12}H^{14}O^5$ (?).

Principe actif de la *Coque du Levant* qui en contient jusqu'à 5 p. 100. Ces semences agissent comme poison

stupéfiant, et sont employées pour faire des pêches frauduleuses dont le produit peut être dangereux pour l'alimentation ; leur saveur extrêmement amère, jointe à leur action physiologique (hallucinations, rêves), les a fait utiliser encore pour donner à la fois, à la bière, de l'amertume et des propriétés enivrantes; elle entre à ce titre dans certains extraits dénommés *amer pour bière*.

Cristaux blancs, à saveur très amère, inodores; fond et se sublime à chaud; soluble dans 150 d'eau froide, 25 d'eau bouillante, 3 d'alcool et 2 p. 1/2 d'éther, facilement soluble dans l'eau acidulée, le chloroforme, l'alcool amylique, l'ammoniaque. La solution alcoolique est *lévogyre*.

Réactions de la picrotoxine. — 1° La solution réduit la liqueur cupro-potassique et AzO^3Ag ammoniacal; — 2° la solution dans AzO^3H, évaporée au bain-marie, laisse un résidu qu'on humecte avec le moins possible de SO^4H^2, puis qu'on arrose avec NaHO concentrée : coloration rouge brique très fugace (sensible 1 p. 10000) ; — 3° elle se dissout dans SO^4H^2 concentré en rouge orangé; la teinte passe au violet brunâtre par addition de $Cr^2O^7K^2$; — 4° réaction physiologique sur des cyprins de 5 à 7 grammes plongés dans 250 cc. d'eau à laquelle on ajoute la substance incriminée; les chiffres suivants donnent le temps écoulé jusqu'à la mort, avec la dose correspondante : 2 heures 1/2 pour 0gr,01; 7 heures pour 0,005; 9 heures pour 0,001; 16 heures pour 0,0004 à 0,0006; 24 heures pour 0,0002.

La picrotoxine paraît être un mélange des trois principes suivants : 32 p. 100 de **picrotoxinine**, $C^{15}H^{16}O^6,H^2O$, amère et vénéneuse, soluble dans la benzine à chaud, réduit la liqueur cupro-potassique; 66 p. 100 de **picrotine**, $C^{25}H^{30}O^{16}$, très amère, non toxique, insoluble dans la benzine et encore réductrice; et 2 p. 100 d'**anamirtine**, $C^{19}H^{24}O^{10}$, ni amère ni toxique, et la seule qui ne réduise ni l'oxyde cuivrique, ni l'oxyde d'argent.

La picrotoxine est un poison stupéfiant employé contre l'épilepsie, la chorée, l'éclampsie, et dont les symptômes d'intoxication sont semblables à ceux de la coni-

cine, avec une augmentation de la sécrétion des glandes salivaires et sudoripares. La dose toxique, pour l'homme, serait de 2gr,50 de coque du Levant et 0,15 à 0,20 de picrotoxine. Les poissons possèdent une susceptibilité toute spéciale pour cette substance.

CANTHARIDINE, $C^{10}H^{12}O^4$.

C'est le principe vésicant des cantharides (des méloés et des mylabres) qui en contiennent de 1 à 5 pour 1000. On emploie en médecine la teinture de cantharides (usage interne et externe) et la poudre, celle-ci sous forme de vésicatoires.

Cristaux prismatiques, petits, incolores et inodores, neutres, ramollis à 210°, fusibles à 218°, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, peu solubles dans l'alcool froid et le sulfure de carbone, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme. La cantharidine fixe $2H^2O$ en présence des alcalis, pour se transformer en *acide cantharidinique*, $C^{10}H^{14}O^6H^2$, bibasique, qui n'existe qu'à l'état salin.

Aussi se dissout-elle facilement dans les alcalis en donnant des solutions qui ne sont plus vésicantes, à moins que l'alcali ne soit saturé par un acide qui remet la cantharidine en liberté. Ces cantharidinates ont été employés en injection hypodermique contre le lupus et la tuberculose.

L'acide iodhydrique la fait passer, à 100°, à l'état d'*acide cantharique* isomérique, que la distillation sèche décompose avec production de *canthàrène*, C^8H^{12}, hydrocarbure homologue des térébènes. L'acide cantharique aurait pour formule

$$(H^2)C^6H^3\langle^{(CH^3)^2}_{O.CO.CO^2H}$$

, et la cantharidine serait un anhydride interne de l'acide cantharidinique, analogue à la lactide.

La cantharidine ne possède pas de réaction caractéristique autre que son action locale.

La poudre de cantharides est fréquemment employée comme vésicant; son principe actif, absorbé en partie dans les cas d'application de larges vésicatoires, peut déterminer de la cystite cantharidienne.

Les préparations de cantharides sont connues dans le public pour leurs propriétés aphrodisiaques; elles ont encore servi de tout temps comme moyen abortif, et leur injection a donné lieu trop souvent à de graves accidents de gastro-entérite suraiguë qui ont pu être mortels.

La cantharidine, rapidement absorbée, est transformée dans le sang en cantharidinate alcalin, puis éliminée par les urines; au contact du liquide urinaire acide, le sel se décompose et met en liberté de la cantharidine qui agit localement sur le rein, la vessie et l'urèthre, et provoque une violente cystite; l'urine, très peu abondante, est trouble, alcaline, albumineuse, et contient les éléments du rein et souvent du sang.

PRINCIPES ACTIFS DE LA DIGITALE POURPRÉE

Les feuilles et les semences de la digitale pourprée renferment un certain nombre de principes dont quatre au plus sont à peu près définis aujourd'hui; ce sont la *digitaline*, la *digitaléine*, la *digitonine* et la *digitoxine*. Les deux premiers prédominent et possèdent l'activité physiologique de la digitale; la digitonine, peu active paraît analogue à la saponine; la digitoxine serait de six à dix fois plus active que la digitaline et la digitaléine. Suivant LAFON, les diverses digitalines cristallisées, la digitaline amorphe et la digitonine, auraient une activité et des pouvoirs toxiques comparables.

La digitale est fréquemment utilisée comme médica-

ment cardiaque et comme diurétique, et, vu l'incertitude qui règne encore sur les divers principes qu'elle contient, on donne souvent la préférence aux préparations faites avec les feuilles plutôt qu'aux principes extractifs qui passent d'ailleurs en proportions variables dans les préparations officinales.

L'abus de la digitale a provoqué de nombreux accidents, dont quelques-uns mortels.

Pendant longtemps on a distingué, en pharmacie, les deux sortes suivantes de digitaline du commerce : — 1° **digitaline française**, cristallisée de Nativelle, difficilement soluble dans l'eau, mélange de digitaline vraie, cristallisée, de digitine cristallisée et inactive, et de digitoxine ; — 2° **digitaline des Allemands**, amorphe, probablement identique à celle de Homolle et Quévenne, et contenant surtout de la digitaléine, de la digitoxine et 2 à 3 p. 100 seulement de digitaline cristallisée.

Nous allons passer successivement en revue les divers principes énumérés ci-dessus.

a. **Digitaline vraie, digitaline cristallisée** : aiguilles fines, blanches, très légères, réunies en globules, à saveur très amère ; fusible à chaud, puis volatile sans résidu ; *insoluble dans l'eau*, soluble dans l'alcool à 90° et dans le chloroforme, moins dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther et la benzine. Elle se dissout dans HCl ou PhO^4H^3 en jaune, puis en vert ; dans SO^4H^2 en vert qui vire au rouge groseille par les vapeurs de Br, puis en vert émeraude par addition d'eau ; dans SO^4H^2 alcoolisé + une trace de $FeCl^3$, avec coloration bleu verdâtre persistante.

b. **Digitaléine** : se trouve dans les eaux mères de la précédente qui peut en rester imprégnée ; poudre blanche, inodore, d'une amertume âcre, *soluble dans l'eau*, l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans la benzine. Se dissout dans HCl en brun verdâtre, dans SO^4H^2 en rouge virant au pourpre par les vapeurs de Br, puis au vert mat par l'eau ; pp. par le tannin.

c. **Digitoxine** : substance blanche, cristalline, ***insoluble dans l'eau,*** peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool absolu. Mêmes réactions que la digitaline vraie à laquelle elle paraît identique.

d. **Digitonine** : amorphe, très soluble dans l'eau; *la solution aqueuse mousse;* insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, peu soluble dans l'alcool absolu froid, plus soluble à chaud.

e. **Digitine** : fines aiguilles blanches, sans saveur ni action physiologique, insolubles dans l'eau et le chloroforme, solubles dans l'alcool.

Relations chimiques des digitalines entre elles. — On peut, d'après KOSMANN, ranger les diverses variétés de digitalines d'après leur poids moléculaire décroissant, comme il suit : 1° *digitaléine* ou digitaline soluble, 2° ancienne *digitaline amorphe* de Nativelle, et 3° digitaline cristallisée (digitoxine) ou *digitalirétine.*

La digitaléine s'hydrate, sous l'influence d'un ferment végétal contenu dans la digitale pourprée ou par ébullition avec HCl étendu, et se dédouble en glucose et en digitaline cristallisée ou digitalirétine :

$$\underset{\text{Digitaléine}}{C^{27}H^{45}O^{15}} + 2H^2O = \underset{\text{Glucose}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Digitalirétine}}{C^{15}H^{25}O^5}$$

La digitaline amorphe de Nativelle serait intermédiaire entre la digitaléine et la digitalirétine en laquelle elle se transforme encore, sous l'influence des acides dilués, mais en ne perdant qu'une molécule de glucose :

$$\underset{\text{Digitaline amorphe}}{C^{21}H^{35}O^{10}} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Digitalirétine}}{C^{15}H^{25}O^5}$$

De ces divers principes, c'est la digitaline cristallisée qu'on emploie aujourd'hui à peu près exclusivement en médecine, à des doses très réfractées (granules de 1 ou 1/2 milligramme).

Action physiologique de la digitale. — Cette action est caractéristique : à la dose médicamenteuse de 1 à 2 milligr. de digitaline par jour, le pouls et la respiration sont d'abord accélérés, puis atteints bientôt d'un ralentissement croissant ; la température baisse de 1°,

les combustions internes diminuent et l'urée décroît de 30 p. 100; il se produit une forte diurèse.

A dose exagérée, elle provoque des vomissements et de la diarrhée; la pupille est dilatée, les urines sont supprimées; il survient un état comateux avec refroidissement de la peau, et la mort survient par l'arrêt du cœur en systole.

La digitaline (et la digitaléine) agissent comme l'infusion de feuilles de digitale, mais à dose beaucoup moindre, puisque 1 de digitaline représente environ 100 fois son poids de feuilles récentes.

Doses toxiques. — Les divers auteurs donnent comme doses toxiques : poudre de feuilles récentes, 2gr,5 à 3 gr.; extrait, 1gr,50; teinture, 30 gr.; digitaline d'Homolle et Quévenne, 0,06 à 0,07; digitaline cristallisée, 0,01 à 0,02.

La digitaline est très lentement absorbée par le sang, s'y accumule et paraît s'y décomposer; cette accumulation donne lieu à une intoxication chronique qui se traduit par des phénomènes d'intolérance tels que nausées, tiraillements d'estomac, coliques, maux de tête, et par des troubles cardiaques bien connus des conscrits qui veulent se faire exempter à la revision.

Il existe un grand nombre de produits d'origine végétale qu'on a proposés comme succédanés de la digitaline, tels que *adonidine*, *couvallamarine*, *coronilline*, *scillaïne*, *smilacine*, *gratioline*, *strophantine*, *ouabaïne*, et qui peuvent avoir l'avantage d'éviter les inconvénients de l'accumulation digitalique sans supprimer la médication cardiaque.

ALCALOIDES D'ORIGINE ANIMALE

A. PTOMAÏNES

Dès 1872, A. GAUTIER reconnaissait que la décomposition bactérienne des matières albuminoïdes donne lieu à une production normale et constante d'alcaloïdes vénéneux; ces faits ont été confirmés, à peu près en même temps, par SELMI, et depuis par de nombreux physiologistes.

Ces alcaloïdes cadavériques, *ptomaïnes* de SELMI, pour la plupart non oxygénés et volatils, sont liquides ou solides, incolores, saturent les acides et forment des sels cristallisables. Ils précipitent par les réactifs généraux des alcaloïdes et possèdent des propriétés réductrices très prononcées à l'égard de IO^3H, $AuCl^3$, AzO^3Ag, $(Cy^6Fe)^2Fe^2$; leurs résidus salins, desséchés, sont colorés en un beau violet fugace par l'acide sulfo-sélénieux et en bleu pur, virant au vert d'eau, par l'acide sulfomolybdique (GARNIER et SCHLAGDENHAUFFEN).

Ces bases libres sont très altérables ainsi que leurs sels; celles qui ne sont pas oxygénées ont une odeur pénétrante et tenace d'aubépine, de seringa, de rose ou de musc.

Leur action physiologique est très rapide à se manifester et n'exige que le temps strictement nécessaire pour leur diffusion jusqu'aux éléments anatomiques qu'ils peuvent influencer; aussi l'effet maximum est-il atteint en quelques heures, après lesquelles les symptômes disparaissent peu à peu lorsqu'il n'y a pas eu mort. Les symptômes les plus fréquemment observés sont: pupille dilatée ou irrégulière, puis rétrécie; ralentissement, rarement augmentation des battements

du cœur; respiration très violente, somnolence, perte de la sensibilité cutanée et de la contractilité musculaire, même par les excitants électriques; convulsions, puis mort.

La toxicité des alcaloïdes putréfactifs a été utilisée depuis longtemps; l'*aqua toffana* employée en Italie et préparée en recueillant les liquides qui s'écoulent d'un porc éventré, saupoudré d'acide arsénieux et abandonné à la putréfaction spontanée, doit sa redoutable activité, d'après SELMI, à des alcaloïdes arséniés beaucoup plus toxiques qu'une simple dissolution d'acide arsénieux.

Les ptomaïnes aujourd'hui connues sont assez nombreuses déjà; dans la simple énumération à laquelle nous nous limiterons, nous les diviserons en : — 1° ptomaïnes exemptes d'oxygène et à chaîne ouverte ; — 2° ptomaïnes oxygénées à chaîne ouverte; — 3° ptomaïnes à chaîne fermée.

1° Ptomaïnes non oxygénées, à chaîne ouverte.

Amylamine, $C^5H^{13}Az$, base très toxique, diurétique; extraite avec la

Butylamine, $C^4H^{11}Az$, et l'**hexylamine**, $C^6H^{15}Az$, de l'huile de foie de morue;

Cadavérine, $C^5H^{14}Az^2$, liquide alcalin, non toxique à dose faible : des cadavres humains et des poissons putréfiés;

Ethylènediamine, $C^2H^8Az^2$: de la morue putréfiée;

Mydaléine, mydriatique, paralysante, tuant avec le cœur en diastole : de la putréfaction des cadavres;

Méthylguanidine, $C^2H^7Az^3$, très vénéneuse : de la culture du vibrion de la septicémie des souris et du vibrion du choléra nostras (avec la cadavérine);

Neuridine, $C^5H^{14}Az^2$, non toxique : de la putréfaction des cadavres, du poisson, du fromage et de la gélatine;

Putrescine, $C^4H^{12}Az^2$, identique à la *tétraméthylène-diamine* : extraite des cadavres humains, de la saumure de hareng, des urines d'un cystinurique; serait cristalline et fusible à 24°;

Saprine, $C^5H^{14}Az^2$, isomère de la neuridine.

2° Ptomaïnes oxygénées, à chaîne ouverte.

Bétaïne, $C^5H^{11}AzO^2$, **choline**, $C^5H^{15}AzO^2$, et **névrine**, $C^5H^{13}AzO$, déjà étudiées;

Ganidine, $C^7H^{16}AzO^2$, non toxique : de la morue putréfiée;

Méthylganidine, $C^8H^{18}AzO^2$, tétanisante, arrête le cœur en diastole : de la chair putréfiée de cheval;

Muscarine, $C^5H^{15}AzO^3$, très vénéneuse; produit d'oxydation de la neurine : alcaloïde de l'*Agaricus muscarius* ou fausse oronge, existe encore dans la morue putréfiée;

Mydatoxine, $C^6H^{13}AzO^2$, peu toxique, et **Mydine**, $C^8H^{11}AzO$ non vénéneuse : des cadavres humains;

Mytilotoxine, $C^6H^{15}AzO^2$: principe actif des moules toxiques;

Alcaloïdes du fusel oel, produits toxiques des ferments anaérobies ou des levures des moûts sucrés.

3° Ptomaïnes à chaîne fermée.

Hydrolutidine, $C^7H^{11}Az$, assez vénéneuse; produit un tremblement généralisé avec périodes d'excitation et de dépression et paralysie musculaire alternantes, et mort dans le collapsus : de l'huile de foie de morue;

Collidine, $C^8H^{11}Az$: de la putréfaction pancréatique de la gélatine, et de celle du poulpe;

Hydrocollidine, $C^8H^{13}Az$, base liquide à odeur de seringa, très vénéneuse, tétanique, amenant la mort avec le cœur en diastole : de la putréfaction du scombre;

Parvoline, $C^9H^{13}Az$, très toxique : de la chair du scombre et du cheval putréfiée;

Corindine, $C^{10}H^{15}Az$, à odeur de genêt fleuri : de la putréfaction de la fibrine et du poulpe;

Hydrocorindine, $C^{10}H^{17}Az$: de la décomposition de l'ail par le *bacterium allii*.

4° Ptomaïnes non classées.

Bases de l'huile de foie de morue : **Aselline**, $C^{25}H^{32}Az^4$, produit : troubles respiratoires, convulsions et mort; — **Morrhuine**, $C^{19}H^{27}Az^3$, à odeur d'aubépine et seringa, peu vénéneuse, mais très diurétique; — **Acide morrhuique**,

$C^9H^{13}AzO^3$, à fonction à la fois acide et basique (GAUTIER et MOURRE). Ces divers composés paraissent préformés dans le tissu hépatique normal, d'où ils passent dans la bile de la morue (BOUILLOT).

Scombrine, $C^{17}H^{38}Az^4$: de la putréfaction du scombre.

On a réussi également à extraire quelques ptomaïnes des cultures de microbes pathogènes et de produits divers : telles, par exemple, les bases tétanisantes des cultures du microbe du tétanos, **tétanine, tétanotoxine, spasmotoxine,** et une quatrième non déterminée encore[1]; la **typhotoxine** des cultures du microbe de la fièvre typhoïde, les ptomaïnes du kyste hydatique, les bases des cultures du bacille virgule du choléra, la **tyrotoxine** du fromage gâté, le **pyoxanthose** et la **pyocyanine** du pus bleu, etc.

B. LEUCOMAÏNES.

A. GAUTIER a démontré ultérieurement que, à l'état normal, les animaux produisent aussi des substances alcaloïdiques dont l'apparition est l'indice même de l'activité cellulaire; et pour rappeler qu'elles résultent du dédoublement physiologique des matières albuminoïdes, il leur a donné le nom de *leucomaïnes* (λευχωμα, albumen[2]).

Les recherches de G. POUCHET, GAUTIER, BOUCHARD, PATERNO, SPICA, VILLIERS, GRIFFITHS, etc., ont prouvé, jusqu'en ces derniers temps, la présence constante des leucomaïnes dans les divers tissus et humeurs de

1. Ces bases résulteraient de l'action d'une diastase sécrétée par le microbe de Nicolaïer, sur certains principes de l'organisme; elles se trouvent en abondance dans les muscles tétanisés, mais aussi dans le sang et quelquefois dans les urines; elles paraissent ne pas se former à basse température (immunité de la grenouille en hiver pour le microbe), et résistent à l'ébullition prolongée (COURMONT et DOYEN).

2. Les leucomaïnes sont identiques aux **toxines** dialysables des cliniciens; les **toxalbumines**, d'origine également animale, sont des produits voisins, non dialysables et mal définis, dont l'activité est détruite par une température supérieure à 70-75°.

l'économie, et démontré qu'elles augmentent notablement au cours de la plupart des affections pathologiques, surtout de nature infectieuse; leur production est donc, pour l'économie normale, un acte constant et nécessaire qui accompagne le dédoublement des matières albuminoïdes, au même titre que la formation de CO^2, H^2O et de l'urée. Ces leucomaïnes sont éliminées en partie par les urines, en partie disparaissent complètement oxydées.

GAUTIER a déterminé les liens naturels qui unissent les alcaloïdes animaux avec les uréides, et les a distribués dans les trois classes suivantes :

a. *Leucomaïnes xanthiques.* — Adénine $C^5H^5Az^5$, hypoxanthine, xanthine, hydroxanthine $C^5H^6Az^4O^3$, guanine, pseudoxanthine $C^4H^5Az^5O$, hétéroxanthine $C^6H^6Az^4O^2$, paraxanthine $C^7H^8Az^4O^2$, carnine, caféine, théobromine.

b. *Leucomaïnes créatiniques.* — Créatine, créatinine, sarkosine, xanthocréatinine, crusocréatinine, amphicréatine, etc.

c. *Leucomaïnes diverses.* — Névrine, choline, bétaïne, muscarine $C^5H^{15}AzO^3$, protamine $C^9H^{21}Az^5O^3$, spermine C^2H^5Az, leucomaïnes des venins (de la salamandre, du crapaud, du triton crété, du cobra capello de l'Inde), à la suite desquelles il convient de citer les produits alcaloïdiques extraits par Brieger, Griffiths, etc., des liquides de culture des microbes pathogènes divers (*toxines*).

L'activité physiologique des venins sécrétés par beaucoup d'animaux (arachnides, reptiles, poissons, etc.) n'est pas toujours due à la présence d'une leucomaïne. On a signalé la toxicité de la chair de certains poissons, surtout à l'époque où ils sécrètent leurs œufs et leur laitance; les œufs de certains poissons sont eux-mêmes vénéneux (brochet, bouccès, barbeau); le sang de l'anguille d'eau douce, injecté sous la peau des animaux, serait excessivement toxique.

Spermine et **pipérazidine.** — La spermine, contenue à l'état de phosphate cristallisé (SCHREINER) dans le sperme des

mammifères, est identique à l'**éthylénimine**, $C^2H^4 : AzH$ [1], et se transforme rapidement en son polymère, la **pipérazidine**,

$$C^4H^{10}Az^2 = C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^2H^4,$$

qui a été préparée par synthèse, et forme des cristaux blancs, fusibles à 104°, volatils à 145°, très solubles dans l'eau, ni caustiques, ni toxiques; la solution donne, avec l'iodure double de K et Bi, un précipité rouge grenat cristallisé en aiguilles.

C'est à la spermine que paraît attribuable l'action tonique et dynamogène du liquide testiculaire de BROWN-SEQUARD, ainsi qu'il résulte des expériences de TARCHANOFF, MAXIMOWITSCH, etc.

La pipérazidine, dissoute dans une eau minérale ou à l'état de chlorhydrate, posséderait une action diurétique et dissolvante de l'acide urique plus énergique encore que celle des sels de lithine; d'où son emploi à l'intérieur dans toutes les manifestations de la diathèse urique.

Leucomaïnes urinaires. — La présence de leucomaïnes toxiques dans les urines normales et pathologiques résulte des recherches multiples de POUCHET, GAUTIER, BOUCHARD, LÉPINE et GUÉRIN, VILLIERS, GRIFFITHS, etc. A l'état pathologique, ces alcaloïdes augmentent notablement dans l'excrétion urinaire, surtout pendant les maladies infectieuses (BOUCHARD); ils paraissent provenir de l'intimité des organes où ils prendraient naissance; en effet, on a pu extraire du foie, de la rate fraîche, des eaux de l'amnios des substances alcaloïdiques souvent cristallisables.

Pour retirer, des liquides naturels, les leucomaïnes qu'ils renferment et qui sont extrêmement altérables, le procédé le plus simple et le plus sûr est celui de

1. D'après PŒHL, de Saint-Pétersbourg, la spermine aurait pour formule $C^5H^{14}Az^2$, et n'aurait rien de commun avec la pipérazidine.

Bouchard. Le liquide très frais, alcalinisé très légèrement par un peu de soude, est épuisé à diverses reprises successives par l'éther pur. Les liquides éthérés, filtrés, sont ou bien distillés et laissent la ptomaïne[1], ou bien agités avec quelques centimètres cubes d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique qui s'empare des alcaloïdes. On évapore la solution aqueuse dans le vide sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire.

Par quel mécanisme les leucomaïnes se forment-elles dans l'économie? quelle est la conséquence de leur production incessante? Que deviennent-elles et comment échappons-nous à leurs effets toxiques? Ce sont là autant de questions qu'a résolues A. GAUTIER. Les transformations des tissus des animaux supérieurs, pendant l'accomplissement des phénomènes d'assimilation et de désassimilation, sont anaérobies dans une notable proportion; en effet, si l'on calcule les quantités d'oxygène qu'absorbe un chien dans les 24 heures, par la respiration et les ingesta alimentaires divers, et celles du même gaz rejeté par les poumons, les urines, les excrétions diverses, en défalquant l'oxygène reçu à l'état d'eau, on trouve que, sur 587 gr. d'O contenus dans la totalité des excrétions, 477 gr. viennent de l'air inspiré et 110 gr. sont fournis par la matière organique des tissus en activité; en d'autres termes, tandis que les 4/5 environ de nos combustions internes sont comparables aux fermentations aérobies, 1/5 de ces combustions désassimilatrices s'effectue aux dépens d'une partie de la substance même des tissus. Cette partie qui vit à la façon des ferments anaérobies

1. Par ce procédé, Griffiths a pu isoler, analyser et définir un certain nombre de leucomaïnes urinaires bien cristallisées.

où putrides, donne naissance à des produits de dés-assimilation parmi lesquels on doit retrouver les matières alcaloïdiques, ptomaïnes ou leucomaïnes, qui prennent naissance dans la fermentation bactérienne et, par suite, anaérobie des matières albuminoïdes.

Ces alcaloïdes, dont la présence a été démontrée dans les urines, la salive, les veines, les sécrétions glandulaires et les muscles, existent donc dans le sang où ils s'accumulent dès que les voies d'élimination habituelles, pour une raison quelconque, ne les rejettent plus au dehors. Dès ce moment, elles agissent sur les centres nerveux et provoquent l'apparition de phénomènes pathologiques dont l'ensemble, d'ailleurs variable, contribue à former le tableau symptomatique de chaque maladie.

A l'état normal, nous résistons à cette véritable auto-infection grâce à l'élimination des leucomaïnes par les urines, et surtout à leur destruction sous l'influence comburante de l'oxygène du sang; aussi ne trouve-t-on, chez l'homme sain, qu'une minime proportion de ces alcaloïdes dans le liquide urinaire, tandis que cette quantité augmente simultanément dans l'urine et dans le sang dès qu'une cause quelconque vient rompre l'équilibre entre l'oxygène qui pénètre dans le sang et les matières sur lesquelles il doit porter son action.

V. — MATIÈRES ALBUMINOÏDES

État naturel. — Les matières albuminoïdes font la base du protoplasma cellulaire et, par suite, se trouvent dans tous les tissus animaux dont elles forment la par-ie la plus considérable; on les trouve aussi dans les cellules végétales; elles existent en quantité souvent

considérable dans la plupart des liquides de l'économie, particulièrement dans le sang, la lymphe, le lait, et prédominent dans le tissu musculaire.

Composition élémentaire. — Elles contiennent toutes : C = 50 à 55, H = 6,5 à 7,3, Az = 15 à 19, O = 19 à 24 p. 100; beaucoup renferment du soufre = 0,4 à 5, et quelques-unes Ph = 0,4 à 0,8 et Fe = 0,33 à 0,59 p. 100.

Par la calcination, elles dégagent une odeur de corne brûlée et laissent des cendres formées d'un mélange de phosphates de chaux et de magnésie avec un peu d'oxyde de fer; ces éléments salins paraissent intimement liés à la matière albuminoïde, qui ne les perd ni par la dialyse ni par l'action des acides.

Propriétés physiques.— Ces matières sont en général amorphes, inodores, insipides, incolores, liquides et visqueuses, ou solides et alors blanches ou jaunâtres, friables ou cornées et hygroscopiques. Elles peuvent exister sous les deux états, modifications soluble et insoluble; quand elles sont solubles, elles sont toutes *lévogyres* et peu ou point endosmotiques, excepté la peptone (colloïdes de GRAHAM); les matières albuminoïdes en solution peuvent devenir insolubles sous l'influence de la chaleur aidée de la réaction acide du milieu et de la présence de certains sels, etc.; une fois coagulées, elles ne peuvent plus revenir à leur forme soluble primitive sans une modification chimique profonde.

Réactifs de précipitation. — Elles sont précipitées par un grand nombre de réactifs, et le précipité est en général insoluble, par suite soit d'une combinaison de la matière albuminoïde avec le réactif (tannin) soit d'une modification dans la nature de l'albumine (AzO^3H); dans certains cas, il peut se dissoudre si le contact avec le réactif n'a pas été trop long (albumine d'œuf précipitée par $(AzH^4)^2SO^4$. Agissent avec certi-

tude, comme réactifs de coagulation : acide azotique concentré, acide trichloracétique, acide métaphosphorique, acide chromique, tannin, acides phosphomolybdique et phosphotungstique, cyanure jaune et acide acétique, iodures doubles de potassium et de bismuth ou de mercure. Les chiffres suivants donnent les limites de sensibilité des plus usités des réactifs précédents : — AzO^3H concentré, 1/20000 ; — cyanure jaune + acide acétique, 1/50000 ; — tannin, acides phosphomolybdique et phosphotungstique, iodures doubles, 1/100000 à 1/200000 (en solution acide).

Dans certains cas, on obtient un résultat analogue en saturant le liquide plus ou moins complètement avec certains sels neutres, par exemple le sulfate de magnésium qui précipite toutes les globulines, le sulfate ammonique qui, à 23 p. 100, précipite les mêmes globulines, et, à 47, 2 p. 100, précipite toutes les albumines.

Les matières albuminoïdes sont encore précipitées plus ou moins sûrement par les acides minéraux concentrés, l'alcool, le chloral, le phénol, l'acide picrique (en présence d'un acide organique), l'acide taurocholique, les acides organiques non coagulants en présence de solutions salines concentrées d'acides coagulants, enfin la plupart des sels métalliques de métaux lourds (*emploi de l'albumine, du lait, comme premiers contrepoisons des acides et des sels métalliques*).

Réactifs de coloration. — Parmi les nombreuses réactions de coloration des matières albuminoïdes, nous citerons : 1° coloration bleue par ébullition avec HCl concentré (CAVENTOU); — 2° la solution dans $C^2H^4O^2$ glacial, traitée par SO^4H^2, donne une coloration violette avec fluorescence verte (ADAMKIEWICZ); — 3° Coloration rose ou rouge, à chaud, du coagulum formé par le réactif de MILLON

(mélange de nitrate mercureux et d'acide azoteux); — 4° coloration rouge bleu de la solution d'albumine dans SO^4H^2 assez concentré, additionnée d'une trace de sucre et chauffée à 60° au maximum (SCHULTZE); — 5° coloration bleu foncé par l'acide sulfomolybdique (FRÖHDE); — 6° par SO^4Cu sans excès, précipite bleu vert soluble en bleu violacé dans un excès d'alcali (ROSE).

Action de la chaleur. — Calcinées avec de la chaux sodée, elles dégagent tout leur azote à l'état de gaz ammoniac. Soumises à la distillation sèche en vase clos, elles donnent, comme produit volatil mais condensé, deux liquides: l'un, aqueux et alcalin, contient de l'ammoniaque, des dérivés prussiques et des traces d'amines; l'autre, oléagineux, brun noir, connu autrefois sous le nom d'**huile animale** de DIPPEL, contient, entre autres produits, des bases nombreuses : aniline, bases pyridiques, bases quinoléiques, du pyrrol, etc., tous composés de la série aromatique, étudiés en leur temps.

Poids moléculaire. — Les substances protéiques ont un poids moléculaire très élevé et une constitution très complexe, d'ailleurs non encore complètement élucidée. D'après la composition centésimale des combinaisons de l'albumine avec la potasse et les oxydes métalliques, LIEBERKUHN avait été conduit à proposer, comme formule de l'albumine d'œuf, $C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22} = 1612$. De recherches plus récentes et très nombreuses faites sur des albumines végétales cristallisées, sur l'hémoglobine du cheval, etc., il résulte que la formule de LIEBERKUHN est beaucoup trop faible et doit être remplacée soit par celle de SCHUTZENBERGER, $C^{240}H^{392}Az^{65}O^{75}S^3 = 5478$, ou par celle de GAUTIER, $C^{250}H^{409}Az^{67}O^{81}S^3 = 5739$. Il est d'ailleurs probable que les diverses matières albuminoïdes ont un poids moléculaire spécial pour chacune, mais toujours très élevé; l'énormité de cette molécule explique la complexité des phénomènes et des produits de désassimilation des matières protéiques dans l'organisme animal, et l'importance de l'étude de ces phénomènes au double point de vue de la nutrition et de la désassimilation.

Constitution moléculaire. — La *constitution* des matières albuminoïdes a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels les plus importants sont ceux de SCHUTZENBERGER qui, en étudiant les produits de dédoublement de l'albumine d'œuf sous l'influence de la baryte au-dessus

de 150°, est arrivé aux conclusions suivantes : — 1° le dédoublement de l'albumine exige autant de molécules d'eau H^2O qu'elle contient d'atomes d'azote; — 2° il donne une quantité d'ammoniaque contenant de 1/4 à 1/5 de l'azote total, et, outre l'acide acétique, une proportion d'acides diatomiques, carbonique et oxalique, telle qu'il y ait 1 molécule d'acide pour 2 d'ammoniaque mise en liberté; — 3° tous les autres produits de cette hydratation sont des corps amidés dont le mélange répond à la constitution moyenne $C^nH^{2n}Az^2O^4$, mais se compose en réalité de deux séries de termes représentés par les formules $C^mH^{2m+1}AzO^2$ (où m = 2,3,4,5,6; *leucines*), et $C^mH^{2m-1}AzO^2$ (m = 4 et 5).

Inversement, l'auteur a réussi à effectuer la synthèse d'un corps très voisin des peptones en déshydratant, par l'anhydride phosphorique à 125°, un mélange des deux séries précédentes d'acides amidés et de 10 p. 100 d'urée.

D'après ces résultats, les matières albuminoïdes sont caractérisées d'une façon générale par la propriété de se dédoubler, sous l'influence des alcalis, en acides carbonique et oxalique, ammoniaque et acides amidés; ce qui donne une singulière extension à la dénomination d'**albuminoïde**, et réunit en un seul groupe ce que l'on distinguait autrefois sous le nom de matières albuminoïdes proprement dites et substances dérivées telles que la kératine, la gélatine, etc.

Classification. — Les matières albuminoïdes d'origine animale peuvent être distribuées en plusieurs groupes dont les caractères distinctifs sont donnés par le tableau suivant, que nous subdivisons encore en deux parties :

Classification analytique des matières albuminoïdes d'origine animale.

I. **Albumines**, solubles dans l'eau sans le concours d'une base, d'un acide ou d'un sel neutre; coagulables par la chaleur :

1° *Albumine d'œuf*, $\alpha(D) = -36°,5$; AzO^3H donne un coagulum soluble dans un excès; l'alcool donne un coagulum insoluble dans l'eau; injectée dans les veines, passe dans les urines.

2° *Sérine*, $\alpha(D) = -56°$; AzO^3H donne coagulum soluble dans excès; l'alcool donne coagulum soluble de suite dans l'eau; injectée dans les veines, ne passe pas dans les urines.

II. **Globulines**, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solutions à 5 ou 10 p. 100 de sels neutres ($NaCl, AzH^4Cl, SO^4Mg$); solutions coagulées par la chaleur et précipitées par saturation saline ou excès d'eau; très solubles dans l'acide chlorhydrique dilué :

1° *Sérumglobuline;* solution dans NaCl coagulée à 75-80°, précipitée par SO^4Mg solide, incomplètement par NaCl solide.

2° *Fibrinogène;* solution coagulée à 56-60°, précipitée complètement par NaCl solide.

3° *Myosine;* solution coagulée à 55-60°, précipitée par NaCl solide et par excès d'eau.

4° *Vitelline;* solution coagulée à 70-75°, non précipitée par NaCl solide, mais par excès d'eau.

III. **Alcali-albumines**, très peu solubles dans l'eau et les solutions salines; un peu solubles dans l'alcool chaud; solubles dans l'eau contenant CO^3Ca en déplaçant CO^2, dans HCl étendu et dans les alcalis sans excès; la solution alcaline ne précipite pas par la chaleur à 100°, ni par neutralisation exacte en présence de PhO^4Na^2H, mais par un excès d'acide; elle précipite encore par NaCl ou SO^4Mg solide, et par un courant de CO^2, après neutralisation par l'acide acétique.

IV. **Acidalbumines** (*syntonines*), insolubles dans l'eau, dans les solutions salines étendues, dans l'alcool chaud; fraîchement précipitées, facilement dissoutes par les alcalis et les acides étendus; insolubles dans l'eau contenant CO^3Ca; la solution alcaline précipite par neutralisation exacte en présence de PhO^4Na^2H.

V. **Fibrines**, insolubles dans l'eau et les sels neutres;

gonflées par les acides étendus (HCl); coagulées par l'eau bouillante.

VI. **Albumines coagulées**, insolubles dans l'eau et les sels neutres, peu gonflées par les acides; non colorées par l'iode.

VII. **Substances amyloïdes**, insolubles dans l'eau, les solutions salines, les acides et les alcalis étendus; colorées en brun ou violet par l'iode.

VIII. **Albumoses** (*propeptones*), ressemblent aux acidalbumines; solubles dans NaCl étendu; coagulées à froid par AzO^3H, le précipité se redissout à chaud et reparaît par le refroidissement.

IX. **Peptones**, très solubles dans l'eau, non coagulables par la chaleur ; ne sont pas précipitées par l'acide acétique et le cyanure jaune, l'acide nitrique, le sel marin et un acide, l'acétate ferrique à l'ébullition.

Dérivés des matières albuminoïdes d'origine animale.

I. **Protéides**, dédoublables en une matière albuminoïde et d'autres substances non protéiques (matière colorante, hydrocarboné, etc.) :

1° *Hémoglobines*, dédoublées en hémochromogène et hématine d'une part, globuline de l'autre, par la chaleur et divers réactifs.

2° *Nucléo-albumine* (*caséine*), dédoublée en caséine-peptone soluble et en nucléine insoluble, par la pepsine chlorhydrique.

3° *Nucléines*, dédoublées en acide métaphosphorique (?) et albumine, par les acides étendus.

4° *Mucines* et *mucinoïdes*, dédoublées en albumines diverses et en un corps acide réduisant la liqueur cupro-potassique, par les acides minéraux étendus.

II. **Albumoïdes**, insolubles en général, non dissou-

tes par les sucs digestifs; existent dans les téguments, les organes de soutien et de protection :

1° *Kératine* et *névrokératine*.

2° *Elastine*, etc.

III. **Substances gélatineuses**, solubles dans l'eau bouillante sans modification :

Gélatine.

IV. **Substances analogues à la spongine**, dissoutes par l'eau bouillante seulement après modification.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES PROPREMENT DITES D'ORIGINE ANIMALE

ALBUMINES

Existent en proportion variable dans la plupart des humeurs ou liquides de l'économie : sang, lymphe, chyle, liquides séreux, musculaire, amniotique, péricardique, pleural, péritonéaux, corps vitré; et, à l'état pathologique, dans le lait, le pus, l'urine, le colostrum, les liquides kystiques, d'ascite, les épanchements séreux, etc. Le sérum contient 7 p. 100 d'albumine sèche; le blanc d'œuf cru en contient sensiblement le double.

Sérine. — Le sérum étendu de 10 volumes d'eau, neutralisé exactement par l'acide acétique dilué, puis saturé par un courant prolongé de CO^2 et abandonné au repos, laisse précipiter la majeure partie des globulines; le liquide obtenu, filtré, concentré par évaporation au-dessous de 40°, additionné d'une trace d'acide cyanhydrique (empêche la putréfaction) est soumis à une dialyse prolongée jusqu'à ce qu'aucun élément salin ne passe plus dans l'eau extérieure.

On peut encore précipiter les globulines par saturation du sérum non dilué à l'aide de SO^4Mg, filtration puis dialyse du liquide.

Albumine d'œuf. — On précipite l'albumine d'œuf étendue d'eau, battue et filtrée, par le sous-acétate de plomb

sans excès; le précipité, lavé complètement par décantation, est délayé dans l'eau et traité par un courant de CO^2 qui précipite le plomb à l'état de carbonate et met l'albumine en liberté; le liquide filtré est traité par un peu de H^2S qui transforme une trace de plomb en sulfure qu'on élimine par un commencement de coction, puis filtration nouvelle. La dialyse enlève à son tour les traces d'acides minéraux.

La solution d'albumine pure et dialysée ne coagule pas par la chaleur, tout en devenant opalescente comme du lait; pour que la coagulation se produise, il faut lui ajouter des sels solubles, et la rapidité de la coagulation est en raison directe de la richesse saline : ainsi le sérum très riche en sels est coagulé à plus basse température (59°—60°) que l'albumine d'œuf, bien que celle-ci contienne plus de matière protéique dissoute. La coagulation est encore favorisée par la présence de certains acides, tels que l'acide acétique sans excès ou l'acide azotique.

Évaporée à basse température (au-dessous de 40°), l'albumine en solution laisse comme résidu une substance jaunâtre, d'aspect corné, de D=1,2617, qui peut être ensuite portée au delà de 100° sans perdre sa solubilité dans l'eau. Cette albumine sèche est friable, hygroscopique et lentement soluble dans l'eau. La solution d'albumine est lévogyre, $\alpha(D) = -36°,5$ pour l'albumine d'œuf, $= -56°$ pour la sérine.

L'albumine est coagulée par un excès d'alcool; suivant la durée du contact, le précipité de sérine seul peut se redissoudre complètement, partiellement ou pas du tout. L'éther coagule l'albumine d'œuf et non la sérine.

Les acides minéraux concentrés coagulent l'albumine, qui est redissoute dans un excès (HCl, SO^4H^2); l'acide azotique ne redissout pas cependant le coagulum d'albumine d'œuf. Agissent aussi comme coagulants : les acides métaphosphorique, phosphotungstique, phosphomolybdique, trichloracétique, phénique, picrique, tannique.

Les acides minéraux étendus ne coagulent plus l'albumine; cependant celle-ci est modifiée, comme d'ailleurs au contact des acides non coagulants (acides acétique, lactique, tartrique, phosphorique, etc.); car elle devient précipitable par la potasse ajoutée jusqu'à neutralisation exacte (*syntonine*).

Les acides non coagulants précipitent l'albumine additionnée d'une solution saturée des sels alcalins d'acides coagulants ($NaCl, SO^4Mg, AzO^3K$).

Les bases alcalines donnent, avec l'albumine concentrée, une combinaison translucide et insoluble dans l'eau d'*albuminate alcalin;* étendues d'eau, elles ne la modifient pas en apparence, et cependant elle devient précipitable par l'acide acétique.

Les bases alcalino-terreuses forment, avec l'albumine, un coagulum insoluble utilisé pour imperméabiliser les vases fêlés.

En somme, l'albumine est transformée par les acides en *acidalbumine* ou syntonine, et par les bases en *alcali-albumine*, les bases agissant beaucoup plus vite et à moindre concentration que les acides.

Les sels neutres, alcalins et terreux, abaissent, ainsi qu'on l'a vu, la température de coagulation de l'albumine. Celle-ci se précipite à froid par la saturation de la solution au moyen soit de sulfate d'ammonium, soit d'un mélange de sulfates de magnésium et de sodium.

Elle est également précipitée par les sels biliaires, surtout en présence d'une trace d'acide.

Presque tous les sels métalliques forment, avec l'albumine, des combinaisons insolubles et assez mal définies (**albuminates métalliques**). Ces albuminates se redissolvent quelquefois dans un excès de sel (Pb, Fe''') et, plus ou moins facilement, soit dans les alcalis (BERZELIUS), soit dans les chlorures alcalins : dans ce dernier cas, il se forme un chloro-albuminate métallique soluble

et dialysable qui perd les propriétés irritantes du sel métallique qui lui a donné naissance, et qui peut pénétrer dans le sang à travers les parois du tube digestif (théorie de l'absorption des sels métalliques, de Miahle). Les applications de ces faits sont multiples : — 1° l'albumine (blanc d'œuf, lait) est un *contrepoison des sels métalliques;* mais son ingestion doit être suivie de près de celle d'un vomitif destiné à rejeter au dehors l'albuminate métallique, qui pourrait se redissoudre dans les chlorures contenus en quantité notable dans les sécrétions du tube digestif ; — 2° agissent comme coagulants, et par suite sont employés comme *hémostatiques* ou comme *caustiques :* l'alun (eau de Pagliari, pierre divine), le sulfate de zinc (collyres). le chlorure ferrique du Codex, le chlorure et le nitrate mercuriques, le nitrate d'argent (pierre infernale, collyres), le sous-acétate de plomb, le sulfate de cuivre (pierre divine), etc. ; on doit ne pas oublier qu'un excès de sel peut redissoudre le caillot déjà formé ($FeCl^3$) ; — 3° sont employés en médecine, comme *préparations métalliques assimilables, sans saveur et non irritantes*, les chloro-albuminates (ou chloropeptonates) de fer, de mercure, etc.

L'injection intraveineuse d'albumine d'œuf est suivie de son passage dans les urines, tandis que la sérine reste assimilée dans l'économie.

GLOBULINES

SÉRUMGLOBULINE.

La *sérumglobuline*, *fibrinoplastique*, *paraglobuline*, existe en faible proportion dans le sérum (0,1 à 0,5 p. 100). On la trouve encore dans le globule sanguin, le chyle, les liquides séreux, le cristallin (?), l'urine pathologique.

Elle se précipite incomplètement quand on neutralise le sérum étendu de 10 volumes d'eau par l'acide acétique dilué, ou encore par un courant d'acide carbonique. Le précipité floconneux tassé est lavé par décantation à l'eau.

La précipitation, pour être complète, doit s'effectuer par saturation du liquide avec le sulfate de magnésium qui n'agit pas sur l'albumine.

La sérumglobuline est une masse blanche, floconneuse, insoluble dans l'eau pure, soluble sous l'influence d'un courant d'oxygène, très soluble (solution opalescente) dans les acides et les alcalis dilués et reprécipitée par le réactif opposé, dans les solutions salines neutres à 5 ou 10 p. 100 de chlorure de sodium, SO^4Na^2, SO^4Mg, PhO^4Na^2H.

La solution dans les sels neutres est précipitée par la chaleur à 75°-80°, par l'alcool, par un grand excès d'eau, par la saturation avec NaCl (incomplètement), SO^4Mg ou $SO^4(AzH^4)^2$ en poudre ; un contact prolongé avec la solution saturée de sel la rend insoluble dans le liquide étendu d'eau. Cette même solution se comporte, sous l'influence des acides concentrés, des bases et des sels métalliques, comme l'albumine ; la sérumglobuline est transformée avec la plus grande facilité, par les acides et les bases en excès, en acidalbumine et alcali-albumine.

MATIÈRE FIBRINOGÈNE.

Cette substance existe dans le plasma sanguin (?) et les liquides de l'hydrocèle, du péricarde, de la plèvre, du péritoine ; on l'isole de ces derniers liquides en opérant comme pour la sérumglobuline, mais le précipité est gluant et non floconneux. On peut encore partir du plasma du sang de cheval débarrassé des globules par addition d'un quart de son volume d'une solution saturée de sulfate de magnésie et filtrée ; on ajoute au liquide son volume d'une solution saturée de sel marin, et on lave à l'eau saturée de sel le précipité que l'on prive ainsi de toute trace de sérine et de paraglobuline (Hammarsten).

Les propriétés chimiques sont analogues à celles de la sérumglobuline; elles s'en distinguent en ce que la solution dans les sels neutres dilués est coagulée par la chaleur entre 50 et 60°, et par une précipitation complète après saturation avec NaCl solide; en outre, elle ne se dissout pas facilement dans les alcalis dilués.

La matière fibrinogène seule, à l'exclusion de la sérumglobuline, donnerait naissance à la fibrine sous l'influence du *ferment* de la fibrine de Schmidt tenu en solution dans le sérum (Hammarsten); il est difficile d'admettre, après cela, qu'on en trouve encore dans le sérum du sang coagulé.

MYOSINE.

La chair musculaire (de veau) hachée, lavée et exprimée a reçu le nom de *musculine* ou fibrine du muscle; le résidu blanchâtre, insoluble dans l'eau pure, est en réalité très complexe et formé d'un mélange de matières conjonctives, grasses, et d'une substance spéciale au tissu musculaire, soluble et spontanément coagulable, la *myosine*. Le tableau suivant donne la composition moyenne de la viande de bœuf.

1 000 de viande de bœuf contiennent :

Albumine soluble (presque tout sérine) . .	25	190
Albumine coagulée (myosine).	165	
Tissu conjonctif et graisses.		32
Total des principes solides ou solubles		222

La myosine se retire des muscles d'animaux que l'on vient de tuer; on injecte dans les tissus une solution à 5 p. 100 de sel marin pour éliminer le sang, puis on hache finement cette viande encore chaude en la refroidissant à —10°; on la triture glacée, puis on laisse lentement dégeler la poudre obtenue; il en sort un liquide épais, jaunâtre, alcalin, qui constitue le plasma musculaire, et passe, lentement à 0°,

rapidement à 40°, de la forme soluble à la modification insoluble, en donnant un caillot blanc et contractile de myosine nageant dans un sérum musculaire acide qui tient encore en solution une albumine coagulable à 55°, de l'albuminate alcalin et de la sérine.

On peut obtenir à la température ordinaire une solution de myosine en triturant avec la moitié de son poids de sel solide la pulpe de viande de veau hachée finement et exprimée, puis ajoutant 9 parties d'eau pour 1 de sel et laissant macérer 24 heures; on exprime alors (résidu conjonctif) et l'on filtre le liquide qui est une solution de myosine dans le chlorure de sodium à 10 p. 100, dont on la précipite soit par addition d'un excès d'eau, soit par saturation avec NaCl solide.

La myosine est une matière floconneuse, blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides et les alcalis dilués qui la transforment en syntonine et alcali-albumine, soluble également dans le chlorure de sodium à 10 p. 100 ; cette dernière solution est coagulée par la chaleur à 55°-60°, par l'acide azotique, l'acide acétique (insol. dans un excès), précipitée par l'alcool, reprécipitée par saturation avec NaCl solide ou au contraire par un excès d'eau (lentement). Elle devient insoluble dans NaCl au dixième après dessiccation dans le vide, ou contact prolongé avec l'eau ; comme la fibrine, elle décompose l'eau oxygénée.

VITELLINE.

La vitelline est la matière albuminoïde du jaune d'œuf de poule, où elle se trouve mélangée, et peut être combinée, à de la lécithine et de la nucléine ; elle existe aussi dans le cristallin et dans les œufs de poisson (**caviar**).

L'épuisement à froid du jaune d'œuf frais par l'éther enlève les corps gras et laisse une masse blanche, molle, floconneuse, qui constitue la vitelline impure qu'on sépare des matières étrangères en la faisant digérer dans le chlorure de sodium à 10 p. 100. La solution filtrée, traitée par un

excès d'eau avec une trace d'acide acétique, donne un précipité floconneux de vitelline à peu près pure.

La vitelline se présente sous la forme de flocons blancs, insolubles dans l'eau, encore très solubles dans les acides et les alcalis dilués, ainsi que dans la solution de sel marin au dixième; cette dernière solution est coagulée par la chaleur à 75°, précipite par l'alcool, l'acide acétique, l'eau en grand excès, mais non plus par saturation avec NaCl solide.

ALCALI-ALBUMINES

Toutes les matières albuminoïdes naturelles sont transformées plus ou moins rapidement par les alcalis, les alcalino-terreux et les sels à réaction alcaline, en *alcali-albumine*, avec dégagement d'un peu d'ammoniaque et perte d'un peu de soufre.

Si l'albumine est concentrée (albumine d'œuf ou sérum sanguin), l'alcali-albumine forme une gelée transparente, *albuminate alcalin de* Lieberkuhn, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude.

Si l'albumine est étendue, le liquide reste limpide, transparent; la solution alcaline d'alcali-albumine, neutralisée par un acide étendu, donne un précipité qui est constitué par l'albumine primitive modifiée par l'alcali.

Chaque matière albuminoïde paraît donner une alcali-albumine particulière; mais ces divers produits possèdent sensiblement les mêmes réactions. Les alcali-albumines se forment dans les premiers temps de la digestion pancréatique; elles existent dans les liquides albumineux naturels dont la réaction est alcaline (sérum, liquide musculaire, transsudats séreux divers, etc.)

Fraîchement précipitées et bien lavées, ce sont des corps blancs, floconneux, à propriétés acides bien marquées

et, par suite, rougissant fortement le tournesol; elles sont à peu près insolubles dans l'eau et le chlorure de sodium dilué, mais très facilement dissoutes par les alcalis et les sels alcalins (CO^3Na^2,PhO^4Na^2H) ainsi que par les carbonates terreux délayés dans l'eau, avec dégagement de CO^2; le caractère acide des alcali-albumines est encore marqué par le fait que leur dissolution dans le minimum de soude nécessaire pour obtenir un liquide limpide garde une réaction acide nette. Elles sont également solubles dans les acides très étendus. La solution alcaline possède un pouvoir rotatoire gauche, beaucoup plus considérable que celui de l'albumine primitive; elle n'est précipitée par la chaleur qu'au delà de 100°, par saturation avec NaCl ou SO^4Mg (incomplètement s'il y a un excès d'alcali), par neutralisation au moyen des acides; le précipité que donnent ces derniers se redissout avec la plus grande facilité dans un très léger excès d'acide, excepté pour l'acide acétique dont il faut un excès assez fort; ce dernier acide sera donc préféré pour la précipitation complète d'un alcali-albumine.

La dissolution d'alcali-albumine dans PhO^4Na^2H n'est précipitée par les acides que quand ce dernier sel s'est transformé en phosphate acide qui communique dès lors sa réaction au liquide surnageant.

ACIDALBUMINES, SYNTONINES

Résultent de l'action des acides minéraux, de préférence HCl concentré et chaud (solution très lente par HCl très étendu et froid), sur toutes les matières albuminoïdes solubles, insolubles ou coagulées; quand l'albumine est concentrée et l'acide gazeux (air chargé de HCl), on peut obtenir immédiatement une gelée d'acidalbumine soluble dans l'eau.

Les *syntonines* prennent naissance au début de la di-

gestion des matières albuminoïdes sous l'influence du suc gastrique naturel ou artificiel.

Les solutions acides d'acidalbumine, additionnées d'alcali sans excès, donnent un précipité constitué par la matière albuminoïde modifiée.

Les acidalbumines sont floconneuses, presque insolubles dans l'eau et dans les solutions salines, mais très solubles, comme les alcali-albumines, dans les alcalis et les acides dilués; elles ne se dissolvent pas dans l'eau en présence du carbonate de chaux.

Elles sont insolubles dans un certain excès des acides minéraux concentrés et surtout dans l'acide azotique qui, de tous les acides, est le meilleur coagulant de l'albumine, mais se dissolvent au contraire dans un excès d'acide acétique fort.

La solution acide de syntonine n'est coagulable qu'au delà de 100° ; elle est précipitée par les sels biliaires et par saturation avec NaCl et SO^4Mg (comme l'alcali-albumine), mais plus complètement, même en présence d'un excès d'acide.

La solution alcaline d'acidalbumine, en présence de PhO^4Na^2H, précipite par neutralisation exacte du liquide.

On a voulu identifier les alcali-albumines et les syntonines; les caractères précédents montrent que, à côté de réelles analogies, il existe des différences très nettes entre les deux groupes qui constituent des espèces distinctes.

FIBRINE DU SANG

Quand on bat le sang au sortir de la veine, des filaments solides, élastiques, rougeâtres et très adhérents prennent naissance, qui s'attachent à l'agitateur : c'est la fibrine, laquelle emprisonne de nombreux globules sanguins dont on la débarrasse par des lavages prolongés sous un filet d'eau; mais la fibrine blanche ainsi obte-

nue retient, englobé, le stroma des globules qui n'ont perdu que leur matière colorante.

On obtient de la fibrine plus pure en préparant, par le froid et la force centrifuge, le plasma du sang de certaines espèces, du cheval par exemple; ce plasma, absolument privé de globules, ramené à la température ordinaire, donne directement, par le battage, de la fibrine incolore qu'il suffit de laver à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

A l'état frais, substance blanche, filamenteuse, très élastique, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les sels neutres étendus et les acides faibles, mais s'y gonflant énormément, surtout dans HCl à 3 ou 5 p. 1000, et se dissolvant peu à peu, par une longue digestion à 40°, transformée en syntonine; décompose l'eau oxygénée.

L'eau chaude à partir de 72° et l'alcool fort la transforment en albumine coagulée ordinaire.

La fibrine fraîche peut être amenée à se dissoudre dans certains sels neutres, ainsi dans le sel marin à 10 p. 100 par une digestion prolongée à 40°, dans les solutions de phosphate de soude, de nitrate ou d'iodure de potassium, maintenues à 37°, surtout quand le milieu est un peu alcalin. Les solutions ainsi obtenues (globulines) sont coagulées par la chaleur à 63-64°, par l'alcool, par les acides minéraux et les sels métalliques; la solution dans AzO^3K neutre précipite même par addition d'eau.

La fibrine est également dissoute par les alcalis dilués aidés de l'action d'une douce chaleur, et se transforme en alcali-albumine. La fibrine se putréfie avec la plus grande rapidité.

Diverses considérations, et particulièrement le fait que la solution salée de fibrine soumise à la dialyse donne deux matières albuminoïdes, l'une coagulable, l'autre incoagulable par la chaleur (GAUTIER), conduisent à admettre que la fibrine résulte de l'association de deux groupements différents susceptibles de se dissocier sous l'influence de forces assez faibles telles que putréfaction, action de l'acide prussique, action du chlorure de sodium, et dont l'un se confondrait avec l'albumine ordinaire.

ALBUMINES COAGULÉES

Toutes les variétés de matières albuminoïdes soumises à l'action de la chaleur en présence de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, se transforment en une modification insoluble. On a prétendu que la pellicule superficielle qui se forme sur le lait, pendant la cuisson, serait de la caséine coagulée. Quelquefois des ferments solubles interviennent pour provoquer cette modification : ainsi le ferment de la fibrine du sang, le ferment de la présure pour la caséine du lait.

Les matières albuminoïdes coagulées sont purifiées par lavage à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther. Elles sont insolubles dans l'eau, l'alcool, les sels neutres ; très lentement solubles dans les alcalis étendus, plus rapidement dans les alcalis concentrés (alcali-albumine); gonflées parfois par les acides minéraux étendus qui les dissolvent encore peu à peu, par digestion prolongée à 40° ; dissoutes plus rapidement dans les acides concentrés (acidalbumines); gonflées puis dissoutes par l'acide acétique concentré. La présence de sels neutres active ces dissolutions.

De même que pour les alcali-albumines et les acidalbumines, il est probable que les modifications coagulées des diverses matières albuminoïdes ne sont pas identiques.

MATIÈRES AMYLOIDES

La substance amyloïde est le produit d'une dégénérescence pathologique des organes glandulaires, et tout spécialement de la rate ; cette *dégénérescence amyloïde* est caractérisée par le dépôt, sous forme d'îlots, d'une matière cireuse qui se substitue aux éléments cellulaires primitifs. Cette matière, d'un aspect vitreux, terne,

assez dure, est formée de corpuscules arrondis, à couches concentriques, très volumineux et souvent accompagnés de cholestérine cristallisée. On l'a trouvée aussi dans la pie-mère, le foie, le poumon, les reins, les capsules surrénales, dans la tunique des vaisseaux, etc.

Cette matière se rapproche à la fois des albuminoïdes et des amylacés, et provient certainement d'une métamorphose régressive des matières albuminoïdes; elle contient de l'azote (15 p. 100) et du soufre (1,9 p. 100), se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et la solution donne, par addition d'eau, un précipité très ressemblant au chlorhydrate de syntonine; elle est colorée en jaune par l'acide azotique, se dissout dans les alcalis à l'état d'alcali-albumine, et donne, avec SO^4Cu et une parcelle de sucre, la coloration violette des albuminoïdes; mais elle est réfractaire à l'action des ferments digestifs et des microbes de la putréfaction (application à sa préparation).

Elle se rapproche des matières amylacées par sa constitution histologique, puis par l'action de l'iode qui la colore en brun, rouge ou violet sale, et du mélange d'iode et d'acide sulfurique qui donne une coloration violette ou bleue; mais elle n'est saccharifiée ni par les diastases ni par les acides étendus.

ALBUMOSES OU PROPEPTONES

La digestion gastrique et pancréatique des matières albuminoïdes aboutit à un terme ultime, les peptones. Les *albumoses* ou *propeptones* sont des termes intermédiaires, mais plus avancés que les acidalbumines et alcali-albumines qui sont les premiers produits dus à la réaction du milieu; et il est encore probable que, à chaque

albumine, correspondent une albumose et une peptone spéciales.

Les albumoses ont été trouvées dans diverses urines (ostéomalacie, albuminurie, hémoglobinurie, tuberculose avec néphrite et péritonite); elles sont solubles dans l'eau. Cette solution donne, avec l'acide azotique, le chlorure de sodium et l'acide acétique, le cyanure jaune et l'acide acétique, un précipité qui *se dissout à chaud et reparaît par le refroidissement.*

Les albumoses donnent toutes les réactions de coloration des matières albuminoïdes; et, comme les peptones, outre qu'elles dialysent sensiblement plus que l'albumine ordinaire, elles sont précipitées par le tannin, l'acide picrique, les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, l'iodure double de mercure et de potassium acidulé par HCl. Leur composition centésimale est la même que celle de l'albumine dont elles proviennent.

Ces caractères sont ceux des albumoses uniques pour chaque variété de matière albuminoïde originaire (Maly, Herth, Henninger, etc.)

D'après Kuhne et ses élèves, on doit comprendre, sous la dénomination d'albumose, tous les *produits de digestion* des matières albumidoïdes qui sont *précipitables par saturation de leur solution au moyen du sulfate d'ammonium.* En outre, l'albumine se dédoublerait, sous l'influence des ferments digestifs, en deux parts subissant chacune séparément, et avec une inégale facilité, des transformations successives; d'où résulterait tout d'abord un mélange d'*hémialbumoses* et d'*antialbumoses* en nombre variable, mais toujours multiples pour chaque substance albuminoïde originaire.

PEPTONES

Nous donnerons, avec Brucke, Maly et Henninger, le nom de peptones aux divers produits dialysables et assimilables qui résultent de la transformation des matières albuminoïdes sous l'influence des sucs digestifs naturels ou artificiels.

Modes de production. — 1° Action de la pepsine ou d'un ferment végétal (graines de vesces, nepenthes) à 40 ou 50°, en milieu légèrement acide ; — 2° action de la trypsine pancréatique en milieu alcalin ; — 3° action de la papaïne dans un milieu acide, neutre ou alcalin ; — 4° dans la première phase de la fermentation bactérienne des matières albuminoïdes (putréfaction ; fluidification des fromages par les tyrothrix) ; — 5° hydratation de la molécule d'albumine (eau à 120°, acides lentement à 40°).

État naturel. — Les peptones se trouvent dans l'estomac, l'intestin grêle, jamais dans le sang de la veine porte pendant la digestion, dans le pus (0,5 à 1,2 p. 100), le sang et l'urine à la suite de résorption purulente, le sang, le foie et la rate des leucocythémiques, les kystes de l'ovaire, les masses cancéreuses, le lait frais (*lactoprotéine*), le moût de bière, le pollen et les graines en germination.

Préparation. — On peut obtenir et on prépare industriellement des peptones gastriques et des peptones pancréatiques ; les précautions pour ces dernières doivent être très grandes, afin d'éviter la putréfaction qui se produit si rapidement au contact du tissu pancréatique. Nous ne parlerons que de la préparation des peptones en milieu acide, par la pepsine, en nous plaçant au point de vue, purement chimique, d'obtenir un produit aussi pur que possible : dans ce but, on peut ou bien purifier la peptone après coup, ou purifier préalablement la matière albuminoïde à peptonifier, comme l'a fait Henninger.

Première méthode. — On abandonne dans une étuve, à 44°, la matière albuminoïde délayée dans de l'acide chlorhydrique à 5 p. 1000 additionné de pepsine ; après un temps variable (24 à 48 heures), on neutralise le liquide qui renferme de l'albumine, de la syntonine et de la peptone, par le carbonate de soude qui précipite la syntonine ; le liquide filtré, acidulé par l'acide acétique sans excès et porté à 100°, donne un coagulum d'albumine. On filtre encore et on sou-

met à la dialyse le liquide additionné d'un peu de CyH pour empêcher la putréfaction; on concentre ensuite la solution de peptone privée de sels, qu'on précipite enfin par l'alcool. (SALKOWSKI).

Deuxième méthode. — La fibrine, gonflée par HCl à 3 p. 1000, est lavée à l'eau pour en extraire les phosphates insolubles, contractée par l'alcool, puis mise en digestion à 44° dans 5 fois son poids d'eau à 3 millièmes d'acide sulfurique avec une quantité suffisante de pepsine. Après 48 heures, on filtre le liquide et précipite exactement l'acide par la baryte; la solution est concentrée dans des assiettes plates à 60-70°; le liquide sirupeux est additionné d'alcool avec précaution jusqu'à commencement de trouble. Par le repos il se forme une couche sirupeuse épaisse contenant les pigments et les impuretés; la liqueur superficielle claire est précipitée à son tour par 6 volumes d'alcool à 95°. La peptone se précipite en flocons qu'on redissout dans très peu d'eau et précipite encore par l'alcool; on peut enfin la purifier plus complètement par dialyse (HENNINGER).

Le même procédé est applicable à l'*albumine-peptone* et à la *caséine-peptone*, que l'auteur a soumis, avec la *fibrine-peptone*, à l'analyse centésimale. Sans rapporter ses résultats, disons simplement que HENNINGER estime, avec LEHMANN, que les peptones ne sont pas une, et qu'elles diffèrent des matières albuminoïdes dont elles dérivent par une proportion un peu plus faible de carbone et d'azote.

Propriétés. — Corps solides, amorphes, blancs ou jaunâtres, très hygroscopiques, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. La solution aqueuse, lévogyre, n'est pas coagulée par la chaleur, quelle que soit la réaction du liquide, ni précipitée par l'acide azotique, le mélange de cyanure jaune et acide acétique, de sels neutres en excès (NaCl, SO^4Na^2) et d'acide acétique, ni à froid ni à chaud; elle est précipitée, comme toutes les solutions albuminoïdes, par le tannin, l'alcool, l'acide picrique, l'acide métaphosphorique, l'iodomercurate de potassium, le nitrate mercurique, les acides phosphotungstique et phosphomolybdique légèrement acidifiés.

Elle n'est pas précipitée par les sels biliaires, ni par l'acétate ferrique à l'ébullition (séparation de toutes les autres matières albuminoïdes solubles), et possède un pouvoir dialytique beaucoup plus considérable que les albuminoïdes ordinaires, quoique beaucoup moindre que celui des cristalloïdes (purification). Additionnée d'un excès d'alcali, puis d'un peu de sulfate de cuivre, elle donne une coloration rouge caractéristique (*réaction du biuret*).

La saturation par le sulfate ammonique solide y détermine une précipitation partielle.

Constitution. — Les peptones paraissent être des produits d'hydratation des matières albuminoïdes; en effet elles contiennent un peu moins de carbone et d'azote que ces dernières; puis la propriété qu'elles possèdent de s'unir avec les bases (déplacent CO^2 de CO^3Ca et dissolvent un peu de chaux) et aussi avec les acides, les rapproche des acides amidés qui se forment dans le dédoublement par hydratation de la molécule albuminoïde, et dont quelques-uns, tels que la leucine et la tyrosine, prennent naissance dans l'action prolongée du suc gastrique sur l'albumine. Elles semblent donc constituer le premier échelon dans cette dégradation des matières albuminoïdes. D'ailleurs, la peptone de fibrine, traitée à 80° par l'anhydride acétique, se déshydrate et se transforme en un corps qui possède la plupart des propriétés de la syntonine (HENNINGER), et la simple action de la chaleur sèche à 140-160° donne une substance analogue à l'albumine coagulée (HOFMEISTER).

De recherches toutes récentes sur la fibrine-peptone, SCHUTZENBERGER est amené à conclure que la peptonification est le résultat de la décomposition de la fibrine fonctionnant comme un éther composé et se scindant, après fixation de l'eau, par *saponification* sous l'influence de la pepsine, en deux termes *uréides*, l'un moins oxygéné et précipitable par l'acide phosphotungstique, l'autre plus oxygéné, non précipitable et jouant, par

rapport au premier, le rôle d'alcool ; le mélange de ces deux termes, en parties à peu près égales, constitue la fibrine-peptone.

Aux hémi- et antialbumoses de KÜHNE correspondent, d'après lui, des *anti-* et *hémipeptones*. Se basant sur la précipitation totale des albumines ordinaires et des albumoses, et partielle des peptones de MALY par le sulfate d'ammonium à saturation, KÜHNE et ses élèves admettent, comme *vraies peptones*, celles-là seulement qui ne se précipitent pas lorsqu'on sature leur dissolution par $(AzH^4)^2SO^4$.

La peptone de KÜHNE se forme en abondance dans la digestion pancréatique, et au contraire n'apparaît dans la digestion gastrique qu'après une action prolongée; aux hémialbumoses et antialbumoses succèdent, sous l'action du suc gastrique, de l'*amphopeptone*, mélange d'*hémipeptone* et *antipeptone*; par l'action ultérieure et suffisamment prolongée de la trypsine, l'hémipeptone disparaît dédoublée en leucine, tyrosine, etc., et il reste en dissolution l'antipeptone seule qui constitue la vraie peptone.

Cette peptone, soluble dans l'eau et non précipitée par le sulfate d'ammonium solide, ne précipite pas par l'acide picrique, ni par l'iodomercurate potassique acidulé par HCl, précipite très incomplètement par les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, abondamment par le sublimé neutre et le tannin en solution acétique. Ces réactions montrent que l'on ne peut pas considérer la peptone de Brücke comme un mélange d'albumose ou propeptone avec la peptone vraie de Kühne.

DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOIDES D'ORIGINE ANIMALE

PROTÉIDES

HÉMOGLOBINES

Les globules sanguins rouges contiennent, outre un stroma de globuline (1/10), une matière colorante cristallisable qui leur est spéciale (9/10), l'**hémoglobine** qui fixe l'oxygène pour se transformer en oxyhémoglo-

bine du sang artériel, également cristallisable. Tous les globules donnent ces deux variétés de matière colorante, mais avec une forme cristalline différente, suivant les espèces animales.

Préparation. — Le sang mêlé, au sortir de la veine, avec 10 volumes d'une solution de chlorure ou de sulfate de sodium à 10 p. 100 et abandonné à 0°, laisse déposer les globules; on décante le liquide surnageant et agite la bouillie globulaire avec son volume d'éther et un peu d'eau; les globules se dissolvent, et la solution aqueuse, filtrée rapidement à 0°, est additionnée de 1/4 de son volume d'alcool froid, puis abandonnée à — 5° ou à — 10°. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux d'hémoglobine oxygénée. On obtient les meilleurs résultats avec le sang des rongeurs (écureuil, rat, cobaye), du chien et du cheval.

Propriétés. — L'oxyhémoglobine est une poudre cristalline rouge brique, soluble dans l'eau, la glycérine, l'albumine, insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse, examinée au spectroscope, donne deux bandes d'absorption dans le vert, entre D et E, séparées par un espace clair; l'hémoglobine réduite par $(AzH^4S)^2$, SO^2NaH, etc., ne donne plus que la bande de STOCKES placée dans l'intervalle des deux précédentes. Le sang se comporte de la même façon.

L'oxyhémoglobine solide ou en solution, maintenue à 0°, perd son oxygène dans le vide ou sous l'influence des réducteurs et devient *hémoglobine réduite*, également cristallisée, mais de couleur noire, et capable de fixer à nouveau l'oxygène pour subir une transformation inverse. C'est l'hémoglobine qui donne au globule sanguin la propriété de fixer l'oxygène dans les poumons et de le transporter au sein de nos tissus; elle fixe cet oxygène sous la forme d'une combinaison chimique instable contenant le gaz à l'état de tension.

100 grammes d'hémoglobine de sang humain, en solu-

tion aqueuse, absorbent en moyenne 150 centimètres cubes d'oxygène (124 cc. à 221 cc., HUFFNER); 100 centimètres cubes de sang ne dissolvent plus que 18 à 24 cc. d'oxygène (*capacité respiratoire du sang*) sur lesquels un demi-centimètre cube seulement est en solution physique.

L'hémoglobine renferme du fer dans sa molécule; elle contient, pour 100 parties (hémoglobine du sang de chien) :

$$C = 52,85 \quad H = 7,32 \quad O = 21,84 \quad Az = 16,17 \quad S = 0,39 \quad Fe = 0,43.$$

Ces résultats conduisent à une formule dans le genre de la suivante :

$$C^{544} H^{823} Az^{147} O^{147} S^2 Fe$$ (KOSSEL.)

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'HÉMOGLOBINE

Hémochromogène, hématine, $C^{68}H^{68}Az^8Fe^2O^{10}$. — La solution aqueuse d'hémoglobine réduite s'altère rapidement au-dessus de 0°, surtout en présence de l'alcool, de l'éther, de traces d'acides ou de bases, et se dédouble en 95 p. 100 de globuline ($C^{726}H^{1171}Az^{191}O^{214}S^3$ = 16 077, pour celle du chien), 4,7 p. 100 d'hémochromogène qui absorbe rapidement O et passe à l'état d'hématine, et des traces d'acides gras (acétique, formique).

On prépare facilement l'hématine en agitant du sang défibriné avec 2 volumes d'éther contenant 25 p. 100 d'alcool. Après 24 heures, on épuise le caillot sanguin par de l'éther alcoolisé contenant 2 p. 100 d'acide oxalique: la solution se colore en rouge brun; on la sature exactement par l'éther ammoniacal, puis on lave le précipité à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

L'hémochromogène n'existe qu'en solution alcaline très diluée et privée d'oxygène, laquelle a une teinte rouge cerise qui vire au brun au contact de l'air, et

donne deux bandes d'absorption spéciales au spectroscope.

L'hématine est une poudre brune, amorphe, qui, desséchée à la température ordinaire, peut être portée à 180° sans décomposition; insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, elle se dissout dans l'alcool acidulé, dans les alcalis aqueux. Les solutions acides sont brunes et donnent une bande d'absorption au milieu et entre C et D; les solutions alcalines sont dichroïques, rouge ou vert olive, suivant l'épaisseur, par transmission, rouge brun par réflexion, et donnent aussi une bande, mais plus éloignée de C et chevauchant sur D : ces bandes disparaissent sous l'influence des réducteurs et donnent le spectre de l'hémochromogène rouge vermeil, *hématine réduite* de STOCKES, avec deux bandes à droite de D : la première, mince et nette, entre D et E; la seconde, entre E et B.

L'hématine contient tout le fer de l'hémoglobine, soit 8,82 p. 100 environ, et laisse par incinération 12,6 p. 100 d'oxyde ferrique pur.

Elle se combine directement aux haloïdes; avec HCl, elle donne les cristaux de TEICHMANN, **hémine** ou *chlorhydrate d'hématine*, $C^{68}H^{68}Az^{8}Fe^{2}O^{10},2HCl$), cristallisé en belles tables rhomboïdales allongées, brunes par transparence, à reflet métallique, biréfringentes, qui, examinées au polarimètre à l'extinction, se colorent en jaune orangé, sont insolubles dans l'eau, les dissolvants neutres, solubles seulement dans les alcalis assez concentrés et reprécipités par les acides; au spectroscope, raies d'absorption de l'hématine.

Bilirubine, $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}$. — Traitée par l'hydrogène naissant, l'hématine se convertit en bilirubine :

$$\underset{\text{hématine}}{C^{68}H^{68}Az^{8}Fe^{2}O^{10}} + 6H^{2}O = \underset{\text{ac. acétiq.}}{2C^{2}H^{4}O^{2}} + Fe^{2} + \underset{\text{bilirubine}}{4C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}}.$$

La bilirubine est la matière colorante de la bile fraîche et peut être retirée de la bile ou des calculs biliaires bruns.

On épuise ceux-ci par l'acide chlorhydrique dilué et chaud; puis on dissout le résidu dans le chloroforme bouillant, et l'on précipite le liquide par l'alcool.

Elle cristallise en prismes orthorhombiques orangés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans le chloroforme, la benzine et les solutions de savons alcalins (solubilité dans la bile). Elle forme d'ailleurs, avec les alcalis, de véritables combinaisons salines où elle fonctionne comme acide. Cette bilirubine, d'après son mode de dérivation de l'hématine, doit être considérée comme un produit de déchet de la matière colorante du sang dont le fer, mis en liberté dans le foie, servirait à la régénération des jeunes globules.

La solution alcaline de bilirubine attire l'oxygène et se transforme en *biliverdine*, matière colorante de la bile altérée et devenue verdâtre :

$$\underset{\text{bilirubine}}{C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}} + H^{2}O + O = \underset{\text{biliverdine}}{C^{16}H^{20}Az^{2}O^{5}}$$

Les solutions de bilirubine versées au-dessus d'une couche d'acide azotique avec traces d'acide rutilant, donnent, dans la zone de séparation, une série d'anneaux superposés vert, bleu, violet, jaune et rouge (GMELIN).

Urobiline, $C^{32}H^{42}Az^{4}O^{7}$. — Sous l'influence des réducteurs (amalgame de sodium), la bilirubine, de même d'ailleurs que l'hématoïdine, se transforme en *urobiline*, pigment urinaire qu'on obtient encore par l'action du zinc et de HCl sur l'hématine et l'hémoglobine ; cette urobiline, qui possède encore un spectre d'absorption spécial (bande en deçà de C, dans le rouge), prend nais-

sance dans l'intestin aux dépens de la bilirubine déversée avec la bile, en vertu de la réaction :

$$\underset{\text{bilirubine}}{C^{32}H^{38}Az^4O^6} + H^2O + H^2 = \underset{\text{urobiline}}{C^{32}H^{42}Az^4O^7}.$$

Puis, résorbée dans le sang, elle va enfin à l'émonctoire rénal. Elle représente donc le terme ultime des transformations éliminatoires que subit le pigment des vieux globules sanguins.

Méthémoglobine. — Produit d'altération de l'hémoglobine dans certaines maladies, sous l'influence des dérivés nitrés en général introduits dans l'organisme : nitrite d'amyle, nitroglycérine, aniline, etc., et des chlorates alcalins; est caractérisée au spectroscope par une bande d'absorption entre C et D, près de C.

Se forme par l'abandon d'une solution aqueuse d'oxyhémoglobine qui devient acide, brune et précipitable par le sous-acétate de plomb, et pendant l'extraction très lente de l'oxygène de l'hémoglobine oxygénée par le vide.

Hématoporphyrine, $C^{68}H^{74}Az^{18}O^{12}$. — Substance amorphe, exempte de fer, d'un brun noirâtre avec reflets mordorés, peu soluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, plus soluble dans les alcalis, donnant un spectre d'absorption avec trois bandes obscures. Prend naissance, en même temps qu'un sel ferreux, dans la décomposition soit de l'hémoglobine, soit de l'hématine par les acides minéraux concentrés (HCl, SO^4H^2).

Hématoïdine, $C^{30}H^{34}Az^4O^6$ (?). — Produit de régression de la matière colorante du sang dans les vieux foyers hémorrhagiques ; cristallise en prismes d'un beau rouge ou orange vif, d'un pouvoir colorant intense, insolubles dans tous les liquides neutres, solubles dans l'ammoniaque; cette solution, au spectroscope, présente quatre bandes d'absorption. On a prétendu qu'elle serait identique à la bilirubine (Jaffé, H. Seyler, Salkowski).

NUCLÉOALBUMINES

CASÉINE

La caséine, qu'il faut distinguer aujourd'hui des alcali-albumines, est spéciale au lait qui en contient de 3 à 4 p. 100.

Préparation. — *A. A l'état solide.* — 1° Le lait étendu de 4 volumes d'eau est coagulé à chaud par addition ménagée d'acide acétique ou mieux chlorhydrique ; le précipité caillebotté est lavé à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther ; la caséine du lait de femme n'est pas précipitée complètement.

2° Le lait est saturé à froid par le sulfate de magnésie solide; le précipité est lavé successivement à l'eau saturée de sulfate, à l'alcool, puis à l'éther. Ce procédé convient pour la précipitation complète de la caséine du lait de femme.

B. En solution. — Le lait écrémé, étendu de 5 volumes d'eau, est coagulé à chaud par l'acide acétique; le précipité lavé à l'eau est délayé dans de l'eau, puis redissous par addition de carbonate de soude étendu, ajouté goutte à goutte; le liquide filtré sur filtre mouillé, agité avec de l'éther, est enfin dialysé pendant 24 à 30 heures, puis filtré. La solution de caséine ainsi obtenue ne contient que très peu d'alcali et des traces de phosphates.

La solution alcaline de caséine, soumise à la dialyse, perd peu à peu son alcali et laisse la caséine se précipiter : il semble donc que la caséine, insoluble par elle-même, n'est dissoute dans le lait que par de petites quantités d'alcalis ou de sels alcalins; on a même dit que le lait contient de la caséine insoluble. Cependant Schmidt prétend obtenir une solution de caséine exempte d'alcali et de sels solubles en dialysant tout simplement le lait pendant 30 à 36 heures.

Propriétés. — Substance blanc jaunâtre, amorphe, demi-transparente, se gonflant dans l'eau sans se dissoudre quand elle a été desséchée. Récemment préci-

pitée, elle se dissout dans l'eau contenant un peu de soude, et en général dans les solutions alcalines, ainsi que dans HCl étendu ; elle reste insoluble dans les solutions salines neutres.

La solution alcaline n'est pas coagulée par la chaleur, mais se recouvre d'une pellicule sur la nature de laquelle on n'est pas encore fixé ; elle serait cependant coagulée entre 130 et 150° ; elle dévie la lumière polarisée à gauche, et le pouvoir rotatoire varie de — 76° à — 91°.

La solution est précipitée par l'alcool, qui redissout plus ou moins complètement le précipité, à l'ébullition ; elle est coagulée par tous les acides, même les acides acétique et lactique, et le coagulum se redissout partiellement dans un excès d'acide. La précipitation par neutralisation exacte n'a plus lieu en présence des phosphates alcalins qui maintiennent la caséine en solution dans le lait, alors même que sa réaction normalement alcaline devient déjà acide au contact de l'air, par suite d'une fermentation lactique : il faut alors un excès d'acide pour coaguler la caséine.

Traitée par les alcalis concentrés, la caséine leur cède du soufre et se transforme en alcali-albumine.

La caséine est précipitée par saturation de sa solution au moyen de sels neutres (NaCl, SO^4Mg), à l'état de caséate alcalin qui se redissout dans l'eau pure.

Les solutions métalliques précipitent la caséine à l'état de caséates plus difficilement solubles que les albuminates correspondants dans un excès de sel ou dans les chlorures alcalins.

La solution alcaline de caséine est coagulée par le *lab* ou *présure*, même en l'absence de tout acide ; mais la présence du phosphate de chaux serait absolument indispensable, et la solution de caséine purifiée par un acide ne coagulerait plus (HAMMARSTEN).

La caséine coagulée, débarrassée de corps gras par l'éther, et mise en digestion dans un suc gastrique artificiel pendant 48 heures, laisse un résidu insoluble (*dyspeptone* de MEISSNER) qui, lavé à l'eau froide, puis chaude, se dissout dans le carbonate de soude au centième; cette solution, neutralisée par un acide, donne un précipité de nucléine (0,17 p. 100 de caséine).

Nucléoalbumine de l'urine. — OBERMAYER a constaté la présence, dans l'urine de leucémies, d'ictères, de diphtéries, de néphrites scarlatineuses et de quelques maladies de Bright, d'une matière albuminoïde insoluble dans l'acide acétique, précipitée par saturation avec SO^4Mg, contenant du phosphore, et dédoublée, par la digestion gastrique artificielle, en peptone et acidalbumine solubles, et en un résidu insoluble de nucléine : ce sont là les caractères d'une nucléoalbumine.

Le précipité formé par l'acide acétique dans l'urine diluée au quart, redissous dans l'eau alcalinisée, est reprécipité par addition de SO^4Mg à saturation; le précipité, chauffé au bain-marie avec SO^4H^2 à 5 p. 100, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique (distinction de la mucine).

Cette nucléoalbumine urinaire provient ou de la vessie ou des reins, et, dans ce dernier cas, prendrait sa source dans une altération de l'épithélium des pyramides en particulier.

Nucléoalbumine ferrugineuse du vitellus. — BUNGE tend à considérer la vitelline du jaune d'œuf comme y existant, combinée à la nucléine, sous la forme d'une nucléoalbumine qui posséderait ce caractère spécial qu'elle contient du fer dans sa constitution. C'est sous cette forme de nucléoalbumine ferrugineuse, combinaison organique assimilable, que le fer absolument nécessaire à la formation des tissus du jeune être se trouverait dans les aliments complets : lait et jaune d'œuf.

NUCLÉINES

Les nucléines paraissent être un des principes constituants des noyaux des divers éléments cellulaires (pus, sang à globules elliptiques, sperme, cellules du foie, du cerveau, etc.); on les trouve encore dans les globules de levure de bière (sans noyau), dans le jaune d'œuf et dans la caséine du lait; elles ne sont pas spéciales au règne animal, et ont été rencontrées dans le règne végétal.

Ce sont des substances blanches, amorphes, azotées et phosphorées (2,1 à 9,6 p. 100 de Ph.), insolubles dans les acides étendus et dans le suc gastrique, solubles dans les alcalis et *fonctionnant comme acides :* aussi rougissent-elles le tournesol et décomposent-elles les carbonates. Elles sont faiblement solubles dans l'eau, mais non dans l'alcool, et résistent aussi bien à la digestion pancréatique qu'à l'action du suc gastrique ; elles se trouvent donc dans les produits non absorbés de l'alimentation lactée, et n'ont aucun rôle alimentaire.

Au contact de l'eau, elles s'altèrent très vite, surtout à chaud, et perdent la majeure partie de leur phosphore à l'état d'acide phosphorique à côté duquel on trouve des *substances protéiques,* de la xanthine, de l'hypoxanthine et de l'adénine; ces deux derniers produits manquent cependant dans les produits de décomposition des nucléines qui ne proviennent pas de noyaux cellulaires (jaune d'œuf non couvé et caséine du lait).

La nucléine du jaune d'œuf contient 0,29 p. 100 de fer dans sa constitution (**hématogène** de Bunge); ce fer peut en être enlevé par la digestion dans l'acide chlo-

rhydrique aqueux, ou par le contact suffisamment prolongé des sulfures alcalins. Il est probable que la nucléine du lait est également ferrugineuse.

Les nucléines paraissent résulter de l'union d'une matière albuminoïde avec des *acides nucléiniques*, solubles dans les alcalis et l'acide acétique en excès, et beaucoup plus riches en phosphore que les nucléines (9,5 p. 100) qu'on obtient d'ailleurs à l'état de précipité en mélangeant de l'albumine à la solution acétique d'acide nucléinique.

On ne sait rien du rôle physiologique de ces nucléines qui paraissent constituer cependant, comme les lécithines, un élément fondamental des noyaux des cellules les plus diverses, aussi bien dans le règne animal que dans le règne végétal; leur présence indique le rôle des phosphates dans la nutrition cellulaire.

MUCINES ET MUCINOIDES

MUCINE

La mucine est la matière azotée qui donne sa viscosité au mucus, produit de sécrétion des glandes des muqueuses; on la trouve encore dans les glandes salivaires, dans le tissu conjonctif muqueux et surtout dans le tissu conjonctif embryonnaire, dans le cordon ombilical, et dans certains myxomes ou tumeurs muqueuses. Elle abonde dans les tissus des mollusques.

L'enveloppe de l'œuf de grenouille et les escargots renferment des substances mères de la mucine, dites **mucinogènes.**

On la prépare avec les escargots ou les limaces qu'on broie avec du sable et qu'on épuise ensuite à l'eau bouillante. Le liquide filtré est précipité par l'acide acétique, et le précipité, lavé à l'eau, puis redissous dans l'eau de chaux, est de nouveau précipité par le même acide.

La mucine précipitée est une masse blanche ou grisâtre, floconneuse, qui se gonfle dans l'eau sans se dissoudre, et possède une *réaction acide;* elle se dissout dans l'eau renfermant une trace d'alcali ou de terre alcaline, et donne une solution neutre, non coagulée à l'ébullition, précipitée par tous les acides; le coagulum gluant se redissout dans un excès d'acide minéral, mais non dans les acides organiques (acide acétique).

La solution additionnée de 5 à 10 p. 100 de sel marin ne précipite plus par l'acide acétique, mais par le tannin. La mucine ne précipite pas les sels métalliques, sauf le sous-acétate de plomb; elle donne, avec le réactif de Millon, une coloration rouge violacé. Elle ne renferme pas de soufre.

La mucine, chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, brunit peu à peu et se dédouble en acidalbumine et en un produit qui réduit la solution cupro-potassique; sous l'influence des alcalis étendus (potasse à 5 p. 100), la mucine, et particulièrement celle de la glande sous-maxillaire, donne une alcali-albumine et une substance acide réduisant encore la solution cuprique.

Il se forme en même temps, dans ces deux réactions, des corps analogues aux albumoses et aux peptones. La production de ces corps réducteurs s'explique par l'existence, dans les mucines, d'un hydrate de carbone, la **gomme animale** de LANDWEHR, qui s'en sépare par l'action de la vapeur d'eau sous pression.

On pense que les mucines, très répandues dans l'organisme, présentent un grand intérêt, à cause de leurs produits de dédoublement, en ce qui concerne la production des hydrocarbonés ou de corps voisins, tels que l'*acide glycuronique*, aux dépens de composés organiques beaucoup plus complexes

MUCOÏDES OU MUCINOÏDES

Les mucoïdes se trouvent dans le cartilage et certains liquides kystiques épais et filants qui renferment des substances encore très imparfaitement connues, comme la *pseudomucine* ou *métalbumine* et la *paralbumine* des kystes ovariques, la *colloïdine* du cancer colloïde et des tumeurs colloïdales de l'ovaire, etc.

CHONDROMUCOÏDE

Jusqu'en ces derniers temps, on a pris le *chondrogène*, matière organique des cartilages, pour une espèce définie ; les recherches de Mörner, confirmées par Schmiedeberg, ont établi qu'elle n'est qu'un mélange de matière gélatinigène (p. 455) avec les principes immédiats spécifiques du cartilage, le *chondromucoïde*, l'*acide chondroïtique* dérivé du chondromucoïde par l'action des alcalis, et une *matière albumoïde* analogue à la kératine, qui forme un réseau dans les cartilages plus anciens du larynx et de la trachée.

L'*acide chondroïtique* soumis à l'ébullition avec HCl étendu perd tout son soufre (6,33 p. 100) à l'état d'acide sulfurique, en même temps qu'apparaît une matière dextrogyre réductrice, sans saveur sucrée, ne donnant pas de précipité avec la phénylhydrazine, et dont l'acide chondroïtique paraît être le dérivé sulfoconjugué. Quant au *chondromucoïde*, Mörner le considère comme une combinaison d'acide chondroïtique avec une matière protéique.

D'après Schmiedeberg, le cartilage hyalin est constitué par une *substance* fondamentale *collagène* identique à l'osséine, dans laquelle sont incorporées des combinaisons diverses de l'acide chondroïtique, qu'il appelle *acide condroïtine-sulfurique*, avec des matières protéiques, de telle sorte que le cartilage ne diffère de

l'os décalcifié que par la présence de ces combinaisons protéiques d'acide condroïtine-sulfurique.

Acide chondroïtine-sulfurique. — Pour le préparer, on prend le cartilage de la cloison médiane du nez du porc, lequel, privé du périchondre et incisé, est mis 24 heures en macération dans l'eau, puis finement haché, et enfin digéré avec un extrait acide *très actif* d'estomac de porc, à 38-40°. Au bout de 48 heures, la masse, étendue de deux à trois volumes d'eau, donne un dépôt net qu'on lave à l'eau pour entraîner les matières albuminoïdes solubles; il reste une masse constituée en majeure partie par une combinaison d'acide chondroïtine-sulfurique et de gélatine-peptone (*peptochondrine*), mélangée à une combinaison du même acide et de gélatine non peptonisée (*gélatine-chondrine*). Ce mélange, traité par l'acide chlorhydrique à 2 ou 3 p. 100, cède facilement la peptochondrine, plus lentement la gélatine-chondrine; le liquide chlorhydrique trouble, additionné de 1/4 environ d'alcool, donne un précipité floconneux surnagé par un liquide limpide qu'on filtre et précipite par un excès d'alcool. Le précipité pâteux de peptochondrine est lavé à l'alcool dilué puis concentré, pour éliminer HCl. Le résidu solide, redissous dans un excès de potasse et traité par 1-3 vol. d'alcool, donne un précipité de *chondroïtine-sulfate de potassium fortement basique*, la gélatine peptonisée ou non restant en solution.

La solution potassique précédente de peptochondrine, additionnée d'acétate de cuivre et de potasse jusqu'à coloration simultanée bleu opalescent et violet foncé, traitée par l'alcool, donne un précipité qu'on purifie par redissolution dans l'eau alcaline et reprécipitation par l'alcool jusqu'à ce que le liquide ne soit presque plus coloré en violet. Enfin le précipité redissous dans l'eau est neutralisé par HCl, puis traité une dernière fois par l'alcool: on obtient ainsi, après dessiccation dans le vide, une poudre amorphe, *sel double de* K *et* Cu *de l'acide* de SCHMIEDEBERG.

Propriétés. — L'acide chondroïtine-sulfurique n'existe pas en liberté; tous ses sels sont amorphes, très difficiles à dessécher à la température ordinaire, facilement décomposables à 100°. Il répond à la formule $C^{18}H^{27}AzSO^{17}$.

Il est décomposé en milieu acide, partiellement à froid, rapidement à l'ébullition, en acide sulfurique et *chondroïtine*, et secondairement *chondrosine* :

$$\underset{\text{ac. chondroïtine-sulfurique}}{C^{18}H^{27}AzSO^{17}} + H^2O = SO^4H^2 + \underset{\text{chondroïtine}}{C^{18}H^{27}AzO^{14}}$$

On en a préparé les sels de cuivre, de barytum, de potassium.

Cet acide se combine facilement aux matières albuminoïdes : le mélange de gélatine et d'acide chondroïtine-sulfurique se comporte absolument comme la solution de **chondrine** des auteurs ; il gélatinise à froid, donne par les acides un précipité soluble dans un excès (gélatine-chondrine), précipite par l'alun et divers sels métalliques (chondroïtine-sulfates insolubles). L'albumine de l'œuf et du sérum, traitée par une solution acide de chondroïtine-sulfate, donne un précipité analogue au **chondromucoïde** de MÖRNER.

En résumé, l'acide chondroïtine-sulfurique est un acide sulfoconjugué qui se comporte, vis-à-vis des matières albuminoïdes, à peu près comme le tannin, et, de même que la *chitine*, rentre dans la catégorie encore restreinte des dérivés azotés des hydrocarbonés.

Chondroïtine, $C^{18}H^{27}AzO^{14}$. — Acide azoté monobasique qui résulte du dédoublement du précédent, et présente les caractères extérieurs d'une gomme, lentement mais très soluble dans l'eau, à réaction très acide, et ne réduisant pas les solutions cupro-potassiques.

La simple dessiccation à 30-40°, mais surtout l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, la transforme en sulfate de chondrosine et acide acétique.

Chondrosine, $C^{12}H^{21}AzO^{11}$. — Entrevue par BŒDECKER, MEISSNER, DE BARY, V. MERING et MÖRNER, elle a été préparée à l'état de pureté par SCHMIEDEBERG en partant des corps précédents. Ce corps, dérivé azoté des hydrates de carbone, n'est stable qu'à l'état salin.

Son sulfate, $(C^{12}H^{21}AzO^{11})^2SO^4H^2$, est blanc, pulvérulent, soluble dans l'eau, très acide et dextrogyre :

α [D] (rapporté à la chondrosine libre) = + 42°.

La chondrosine est un acide qui, comme les acides amidés, peut se combiner aux acides et aux bases; en présence des alcalis, elle dissout les oxydes cuivrique et mercurique, et réduit énergiquement, à chaud, l'oxyde cuivrique (5 mol. 5 de CuO pour 1 mol. de chondrosine).

L'eau de baryte, à chaud, la décompose en un certain nombre de produits encore incomplètement connus, parmi lesquels le **glycuronate** de Ba et probablement la **glucosamine** formés d'après la réaction :

$$\underset{\text{chondrosine}}{C^{12}H^{21}AzO^{11}} + H^2O = \underset{\text{ac. glycuronique}}{C^6H^{10}O^7} + \underset{\text{glycosamine}}{C^6H^{13}AzO^5}.$$

ALBUMOIDES

KÉRATINE

Quand on épuise les cheveux, les poils, la laine, les ongles, la corne, les sabots, les fanons de baleine, l'écaille de tortue, les plumes, l'épiderme et les épithéliums, successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus et le suc gastrique artificiel, on obtient comme résidu la *kératine*.

Desséchée, cette substance est très hygroscopique (hygromètre de SAUSSURE), et se gonfle au contact de l'eau et surtout de l'acide acétique, qui la ramollit et la dissout par une digestion prolongée entre 100 et 120°. L'eau bouillante la ramollit; la digestion prolongée avec l'eau à 140-150°, sous pression, donne une solution laiteuse partielle à odeur sulfhydrique. L'ébullition prolongée avec SO^4H^2 étendu la décompose en divers produits, parmi lesquels la leucine, la tyrosine et l'acide aspartique.

L'acide azotique concentré la colore en jaune. Elle se

gonfle, se ramollit et finit par se dissoudre dans les alcalis bouillants, plus difficilement dans les carbonates alcalins; la solution alcaline renferme un sulfure et donne un précipité par l'acide acétique et le tannin.

Elle est colorée en rouge par l'eau oxygénée (teinture des cheveux en roux). Elle contient une proportion de soufre variable de 0,7 dans l'épiderme, à 5 p. 100 dans les cheveux; les cheveux roux en contiennent jusqu'à 8 p. 100.

La solution acétique ou ammoniacale de kératine au 1/5 sert à recouvrir d'un enduit réfractaire à l'action du suc gastrique les pilules de substances médicamenteuses dont l'action ne doit porter que sur l'intestin, — soit parce qu'ils sont irritants de l'estomac : arsenic, créosote, acide salicylique, quinine, sels de fer, de mercure, phosphore, opium, ténifuges; — soit parce qu'ils nuisent à la digestion stomacale en précipitant la pepsine ou les dérivés de l'albumine : tannin, alun, sels de Bi, Ag, Hg, Pb, etc.; — ou parce qu'ils sont décomposés ou rendus inactifs par le suc gastrique : alcalis, savon, pancréatine, etc.; —soit enfin parce qu'ils doivent arriver concentrés dans l'intestin grêle : vermifuges et ténifuges. On emploie dans ce but la kératine des tiges de plumes d'oie.

La kératine constituant l'*épiderme*, il est intéressant de résumer ici ce qui est relatif à l'*absorption cutanée des pommades médicamenteuses :* l'épiderme intact forme une barrière presque infranchissable aux pommades, excepté celui de la peau très fine (jointures) ou garnie de poils pour les substances volatiles qui pénètrent dans les follicules pileux et les glandes sébacées et sont absorbées, mais à dose infinitésimale. C'est la vaseline qui abandonne le plus vite le produit actif; en présence des liquides d'excrétion naturelle (sueur), la lanoline

cède plus vite les médicaments que l'axonge : c'est l'inverse qui se produit quand la surface est imprégnée d'eau (Guinard et Bouret).

Il existe dans le tissu nerveux une substance analogue à la kératine, la **névrokératine**.

ÉLASTINE

Constitue la substance des fibres élastiques du tissu conjonctif, qui abondent dans la tunique moyenne des artères et forment un véritable tissu dans le ligament cervical, les ligaments jaunes des vertèbres, les extrémités tendineuses qui servent à l'insertion des muscles.

On la prépare à peu près pure en épuisant la pulpe d'un ligament cervical de bœuf finement découpé, successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré, la soude caustique; on lave ensuite à l'acide acétique dilué, puis à l'eau.

Humide, elle est jaune clair et élastique; desséchée elle a un aspect corné, et devient cassante. Insoluble dans tous les dissolvants neutres, elle n'est dissoute par l'eau qu'à 160°, sous pression, et donne un liquide précipitable par le tannin; l'ébullition avec SO^4H^2 étendu la décompose avec production de leucine et de tyrosine. Elle se dissout lentement, par l'ébullition, dans les alcalis concentrés; la solution n'est pas précipitée par les acides, mais, neutralisée, elle l'est par le tannin.

L'élastine, comme la mucine, est exempte de soufre.

La **fibroïne** est la matière organique azotée qui constitue la soie, et la **séricine** résulte de l'ébullition de cette fibroïne avec l'eau.

MATIÈRES GÉLATINEUSES

Sous le nom de *matières collagènes*, on désigne les produits d'origine animale insolubles dans l'eau froide,

qui se dissolvent lentement dans l'eau bouillante et plus rapidement à 120°, surtout en présence d'une trace d'acide, de façon à donner un liquide limpide qui se prend en gelée par le refroidissement. Se comportent ainsi toutes les variétés de tissu conjonctif à l'exception des fibres élastiques, et la matière organique des os (*osséine*), ainsi que les ramures du chevreuil, du cerf, la vessie d'esturgeon, les écailles de poisson. La substance des cartilages, dont nous avons vu la composition complexe (p. 449), donne aussi de la gélatine par la coction.

OSSÉINE

C'est le substratum organique des os, que l'on obtient quand on fait macérer les os épuisés d'abord par l'alcool et par l'éther, dans de l'acide chlorhydrique au 1/10 qui dissout les sels terreux. Elle est molle et garde la forme de l'os; par la dessiccation, elle ne se rétracte que fort peu et donne une masse brunâtre, d'aspect corné, moins dure et moins dense que l'os.

GÉLATINE

N'existe pas dans l'économie normale; le sang, au moment de la digestion, n'en contient pas plus que des peptones. Le sang des leucémiques renferme une substance voisine, mais sans action sur la lumière polarisée.

Substance amorphe, incolore ou brunâtre, suivant son degré de pureté, transparente ou translucide, qui se gonfle dans l'eau froide et se dissout dans l'eau bouillante (colle forte). La solution se prend en gelée par le refroidissement, et la gélatine immobilise ainsi 33 fois son poids d'eau environ; elle ne gélatinise plus

quand elle a été trop longtemps chauffée (pouvoir adhésif maximum), ou quand elle est mélangée d'un acide (colle forte à froid, avec $C^2H^4O^2$), d'un alcali ou d'un sel neutre tel que AzO^3K, NaCl, AzH^4Cl.

La solution aqueuse de gélatine dévie fortement à gauche : $\alpha[D] = -130°$; elle n'est pas précipitée par l'acide acétique et les acides minéraux, les bases, l'alun, le ferrocyanure acétique, le sulfate de cuivre, le sublimé corrosif et les sels de plomb; elle précipite par l'alcool, le tannin, le chlorure de platine, par l'iodure de mercure ioduré, les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, la saturation par SO^4Mg solide.

La gélatine bichromatée (1 p. 50) et insolée devient insoluble dans l'eau chaude (photographie au charbon). Par l'ébullition prolongée avec SO^4H^2 étendu, elle donne du glycocolle et de la leucine; l'hydratation par la baryte sous pression, à 150-200°, donne des produits de dédoublement identiques à ceux que fournit l'albumine (SCHUTZENBERGER et BOURGEOIS).

MATIÈRES ALBUMINOÏDES VÉGÉTALES

Les matières albuminoïdes sont répandues dans le règne végétal, mais leur étude est encore très incomplète. On peut les distribuer en plusieurs groupes correspondant à ceux des matières protéiques animales, en remarquant toutefois que certains de ces derniers n'ont pas d'analogues d'origine végétale. Ce sont :

I. **Albumines végétales**, solubles dans l'eau, coagulables par la chaleur.

II. **Globulines végétales**, différentes des globulines animales en ce qu'elles sont solubles dans l'eau pure. Le sel marin les précipite de cette solution; un excès les redissout, et un plus grand excès les reprécipite encore :

1° *Conglutine* ou *amandine*.

2° *Globulines* des courges, du ricin, de la noix de Para (Aleurone).

III. **Caséines végétales**, insolubles dans l'eau et les solutions

salines neutres, solubles dans les acides et les acides étendus, coagulées par la chaleur :

1° *Gluten, caséine;*

2° *Légumine.*

IV. **Matières albuminoïdes du gluten,** insolubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, solubles dans l'alcool aqueux :

1° *Gluten-fibrine;*

2° *Gliadine;*

3° *Mucédine.*

Nous étudierons spécialement, à cause de leur importance alimentaire, la légumine, le gluten et l'aleurone.

Albumines végétales. — Matières azotées solubles dans l'eau, que l'on retire par simple macération dans ce véhicule de la farine de blé, d'orge, du maïs, des pois, des fèves, etc. Le liquide décanté et filtré, additionné d'une trace d'acide acétique, se coagule à l'ébullition.

Conglutine ou amandine, extraite des amandes douces et amères par un procédé analogue à celui qui donne la légumine; est très soluble dans les acides dilués.

Gluten-caséine, extraite par digestion dans la potasse à 2 p. 1 000 du résidu du gluten frais épuisé successivement par l'alcool à 60-70° C., puis à 80° C. Après 44 ou 48 heures, le liquide décanté est neutralisé par un léger excès d'acide dilué qui détermine la précipitation de flocons caséeux qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool marquant 70° C. et chauffé à 30° ou 40°, enfin à l'alcool absolu.

A l'état frais, se dissout instantanément dans les alcalis étendus; se dissout également dans l'acide tartrique, l'acide acétique et d'autres acides; renferme environ 1 p. 100 de soufre.

LÉGUMINE

On fait macérer *à froid* la farine de légumineuses dans 7 à 8 parties de potasse à 1 p. 100, en remuant fréquemment; le liquide, décanté après 6 heures, est abandonné au repos et au frais pendant 14 heures. On décante à nouveau, et le dépôt est repris par la solution alcaline diluée. Les liqueurs claires réunies sont précipitées par l'acide acétique dilué, et

le précipité, lavé d'abord à l'alcool faible, est épuisé par l'alcool concentré et par l'éther.

La légumine ainsi préparée contient de 1,42 à 3,55 d'acide phosphorique suivant son origine, acide qui s'y trouve sans doute sous la forme d'une *nucléo-albumine;* car ce n'est qu'après une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique que cet acide devient précipitable par la magnésie.

La légumine récemment précipitée est insoluble dans l'eau, très soluble dans les alcalis, d'où elle est précipitée par les acides et les sels terreux et métalliques. Elle se dissout encore dans les acides très étendus. L'ébullition avec l'eau lui fait subir une sorte de coagulation, et elle devient insoluble dans les acides et les alcalis dilués. Elle forme des léguminates analogues aux caséates; par la cuisson dans une eau calcaire, les légumes durcissent par suite d'une incrustation par le léguminate calcique insoluble.

GLUTEN

Quand on malaxe un pâton de farine de blé et d'eau (2 p. 1) sous un filet d'eau, l'amidon est entraîné et le gluten reste entre les doigts sous la forme d'une masse grise, élastique et adhésive, à odeur un peu spermatique. Ce gluten ne paraît pas préexister dans la farine, et doit résulter de l'action prolongée de l'eau sur une globuline (?) soluble dans NaCl à 15 p. 100, dans la soude et l'acide chlorhydrique étendus; car on observe qu'un pâton lavé immédiatement après sa préparation ne donne que 24,4 p. 100 de gluten, qu'il en donne 27,4 p. 100 après une demi-heure de repos, puis 30,80 p. 100 après 3 heures. En outre, il est possible qu'un ferment soluble intervienne dans cette transformation; car un pâton fait avec de l'eau saturée de sel, et reposé, fournit sensiblement moins de gluten que le pâton à l'eau ordinaire, et l'action prolongée d'une température de 60°, sur la farine, diminue encore considérablement la proportion de gluten.

Cependant des recherches toutes récentes de BALLAND sembleraient prouver que le gluten préexiste dans le blé.

Le gluten est un mélange d'au moins quatre espèces chimiques : la *glüten-caséine*, déjà étudiée ; la *gluten-fibrine*, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis dilués, ainsi que dans l'alcool absolu; la *gliadine*, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et les alcalis dilués, ainsi que dans l'eau alcoolisée ou l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu; enfin la *mucédine*, mal déterminée et très ressemblante à la précédente, dont elle ne diffère que par une plus grande solubilité dans l'eau.

Le gluten est entièrement soluble, à froid, dans l'acide acétique à 30 p. 100, et la richesse du liquide en gluten peut être appréciée d'après la densité de la solution (**appréciateur des farines** de ROBINE). Par la cuisson à une température de 150 à 180°, le gluten se dilate, emprisonnant la vapeur d'eau dans ses vacuoles, par suite de son élasticité; cette dilatation donne la valeur du gluten au point de vue de la cuisson du pain (**aleuromètre** de BOLAND).

ALEURONE, GRANULES DE PROTÉINE

Corpuscules très ténus, arrondis ou ovoïdes, de 3 à 12 μ de diamètre, à enveloppe pelliculaire et contenu *globoïde*, qui se trouvent dans toutes les parties des plantes, mais surtout dans les graines dont ils peuvent former tout le périsperme, à l'exclusion de l'amidon (graines oléagineuses) ; existent dans le lupin jaune et blanc, la courge, les amandes douces et amères, le ricin, les pellicules de pommes de terre, la noix de Para ; rarement ils contiennent des cristaux d'oxalate de chaux.

Pour les préparer, on épuise la matière aleuronique, coupée en tranches minces, par une huile grasse tout le temps qu'elle se trouble ; l'huile tamisée laisse déposer en 24 heures une poudre blanche qu'on décante et lave à l'éther, puis à l'alcool.

L'aleurone se distingue de l'amidon par la présence de l'azote (16,6 à 19,2 p. 100), par l'action de l'iode (color. brun jaunâtre), par l'action du réactif de MILLON (color. rouge). Elle se dissout dans l'eau, les acides, les alcalis, et la solution aqueuse paraît contenir plusieurs albumines (fibrine, albumine, glialdine, etc.)

Les granules d'aleurone du ricin, de la pellicule de pomme de terre et de la noix de Para renferment des éléments cristalloïdes dont on a pu isoler la matière comme il suit : la substance décortiquée de la noix de Para, divisée en fines lamelles, est épuisée par l'éther, puis par l'eau ; les cristaux rassemblés au fond de l'eau, broyés avec NaCl à 10 p. 100 donnent une solution qu'on précipite par un excès d'eau et par un courant de CO^2 ; ce traitement répété plusieurs fois laisse une matière amorphe, blanche, qu'on purifie par des lavages à l'eau froide, et qui contient 18,10 p. 100 d'Az, 0,55 de S, avec 2,66 à 5,36 de cendres. Cette substance est insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans NaCl à 10 p. 100, ainsi que dans les alcalis et les acides très dilués, ce qui la rapproche des globulines.

L'aleurone possède un goût agréable, diminue notablement la sensation de faim, est très digestible, facilement assimilable, et très nutritive par l'azote qu'elle contient : aussi a-t-elle été préconisée chez les **diabétiques**, pour faire du pain par son mélange avec de la farine de blé ou de seigle, et remplacer la farine ordinaire dans la préparation de leurs aliments.

Voici, d'après SCHULZE, les mélanges que l'on peut faire et les résultats qu'ils donnent :

Le mélange de		donne un pain qui renferme	
aleurone	farine de blé	substance azotée sèche	hydrocarbonés
1	3	30 p. 100	55 p. 100
3	5	40 —	50 —
1	1	50 —	41 —
5	3	60 —	33 —
0	tout	7 —	56 —

TABLE ALPHABETIQUE

Pages.

Abrastol. 347
Acétanilide. 305
Acétate d'amyle 213
— d'éthyle 206
Acétates métalliques. . . 244, 245
Acétone. 211
Acétophénone 322
Acidalbumines. 428
Acide acétique. 243
— acrylique. 249
— adipique. 249
— antimonieux. 59
— antimonique. 59
— arachique 248
— arsénieux 55
— arsénique 56
— aspartique. 262
— azoteux 47
— azotique. 48
— benzoïque 321
— bézoardique 329
— borique 42
— bromhydrique 19
— butyrique 246
— camphique. 339
— camphorique. 339
— cantharidinique 401
— cantharique 401
— caprique. 248
— caproïque 247
— caprylique. 248
— carbamique 285
— carbonique. 65
— cérotique. 248
— chélidonique. 349
— chlorhydrique 15
— chlorique. 17

Pages.

Acide cholalique. 281, 331
— chondroïtine-sulfurique. . 449
— chondroïtique 448
— chromique. 113
— cinnamique 335
— citrique 267
— coumarique 335
— crotonique. 249
— crotonoléique. 249
— cyanhydrique. 297
— cyanique. 300
— cyanurique. 287, 300
— diiodoxalicylique 325
— élaïdique. 249
— éthylsulfurique. 206
— fluorhydrique. 23
— formique. 243
— gallique 328
— gentisique. 328
— glutamique. 262
— glycocholique. . . . 281, 331
— glycuronique. 452
— gummique. 232
— hippurique. 281, 323
— homogentisique. 328
— hydrofluosilicique 70
— hydrosulfureux. 38
— hypochloreux 16
— hyposulfureux 39
— lactique 255
— lithobilique. 331
— lithofellique 331
— indoxylsulfonique. 353
— malique 263
— manganique 248
— méconinique. 331
— méconique. 349

Pages.

Acide mentholglycuronique . . . 340
— mésoxalique 291
— mucique 268
— oléique 249
— osmique 77
— oxalique 259
— oxybutyrique 359
— palmitique 248
— pectique 234
— phénique 310
— phénolsulfonique 311
— phénylsulfurique 312
— phosphatique . . . . 5[illegible]
— phosphoglycérique 220
— phosphoreux 52
— phosphorique 53
— picrique 312
— propionique 246
— protocatéchique 328
— purpurique 291
— pyromucique 268, 349
— quinique 329
— ricinique 251
— ricinoléique 251
— saccharique 268
— salicylique 325
— salicylurique 325
— santonique 398
— sébacique 249
— silicique 69
— skatoxylsulfonique 353
— stéarique 248
— succinique 261
— sulfhydrique 35
— sulfo-indigotique 351
— sulfophénique 312
— sulfopurpurique 351
— sulfocyanique 301
— sulfoichtyolique 359
— sulfovinique 206
— sulfureux 39
— sulfurique 41
— tannique 329
— tartrique 263
— térephtalique 336
— théobromique 248
— tiglique 249
— trichloracétique 244
— taurocarbamique 285
— taurocholique 285, 332
— urique 290
— urochloralique 210

Pages.

Aconine 392
Aconitine 392
Acroléine 216
Adénine 295
Aération des eaux 157, 158
Aéroscope 173
Air atmosphérique 169
Air confiné 177
Alanine 282
Aldéhyde benzoïque 319
— crotonique 217
— éthylique 209
— salicylique 320
— toluylique 320
Alcaptone 314, 328
Alcool allylique 216
— amylique 212
— benzylique 318
— butylique 212
— caprylique 215
— cétylique 215
— cinnamique 332
— méthylique 197
— propylique 211
Albuminates métalliques 422
Albumine 420
Albumines coagulées 431
— végétales 457
Albumoïde 449
Albumose 432
Alcalialbumines 427
Alcaloïdes 360
Aleurone 459
Alizarine 348
Alloxane 291
Allylbenzol 332
Aluminium 108
Alumnol 347
Aluns 108, 109
Amandine 457
Amanitine 270
Amides 280
Amides carboniques 286
Amidon 225
Amines 268
Ammoniaque 43, 141
Amygdaline 319
Amylène 195
Amyloses 223
Anéthol 332
Aniline 304
Anthracène 348

Pages.
Anthrarobine 348
Antifébrine 306
Antimoine. 58
Antipyrine. 358
Antispasmine 372
Apiol 341
Apomorphine 369
Arabine 232
Arabinose. 232
Argent. 98
Aristol. 313
Arsenic 54
Arsénites 55
Arséniates. 56
Aseptol 311
Asparagine 262
Azotates. 49
Azotate d'argent. 99
— de baryum. 124
— de bismuth. 97
— d'éthyle 206
— de mercure 104
— de plomb. 90
— de potassium. 133
— d'uranium 122
Azotites. 107
Azotite d'amyle 212
— d'éthyle 205

Barégine. 167
Baryum. 123
Baumes 345
Benzeugénol. 332
Benzine 303
Benzoates. 322
Benzonaphtol 347
Bétaïne 271, 282
Bétol 327
Beurre de vache. 252
— de cacao. 251
Bézoards orientaux 329
Bilirubine 440
Biliverdine. 440
Bioxyde d'azote 47
Bismuth. 96
Bisulfure d'hydrogène 38
Biuret. 287
Bleu de Prusse 300
— Williamson 297
Borates 43

Pages
Borax. 138
Bore. 42
Bornéol 339
Brome. 18
Bromoforme. 200
Bromol 312
Bronzes de tungstène 78
Bromures 19
Bromure d'ammonium 141
— de camphre. 339
— d'éthyle. 205
— de potassium 132
— de sodium. 136
Brucine 378
Butalanine. 282
Butylchloral 212
Butyrate d'amyle 213
— d'éthyle 206

Cadmium 79
Caféine 295, 387
Calabarine. 387
Calcium 126
Calomel. 102
Camphènes 335
Camphre artificiel 337
Camphre des laurinées. 338
Cantharidine. 401
Caoutchouc 338
Carbonates 67
Carbonate d'ammonium 141
— de baryum 124
— de bismuth 96
— de calcium 127
— ferreux. 118
— de lithium. 140
— de plomb 90
— de potassium 134
— de sodium. 139
Carbone. 62
Carbylamines 296
Carmin d'indigo 351
Carnine 295
Caséine 443
Celluloïde 224
Cellulose. 223
Cérasine. 232
Cérébrine 276
Cérésine. 194
Cévadine 389
Chloral 209

	Pages.
Chloralformamide	211
Chloralose	237
Chloraluréthane	211
Chlorates	17
Chlorate de potassium	132
— de sodium	137
Chlore	14
Chlorhydrate de morphine	368
Chloroforme	198
Chloropeptonate de fer	118
Chlorophénol	312
Chlorures	16
Chlorures décolorants	16
Chlorure d'ammonium	141
— d'antimoine	61
— d'argent	98
— de baryum	124
— de calcium	127
— de cuivre	81
— d'étain	75
— d'éthyle	205
— d'éthyle monochloré	205
— de fer	117
— de magnésium	130
— de mercure	102
— de méthyle	198
— de méthylène (bi)	198
— d'or	76
— de platine	77
— de plomb	90
— de potassium	131
— de sodium	136
— de zinc	111
Cholestérine	333
Choline	270
Chromates	112
Chrome	112
Chromates de plomb	90
— de potassium	113
Chondrine	451
Chondroïtine	451
Chondromucoïde	449
Chondrosine	451
Cinchonine	374
Cires	216
Citrate de fer ammoniacal	268
— de magnésium	267
Citrène	338
Cobalt	123
Cocaïne	393
Codéine	370
Colchicine	390

	Pages.
Collodion	224
Colloïdine	449
Corps gras	250
Coton hydrophile	225
Coton iodé	21
Couleurs d'aniline	308
— cupro-arsenicales	83
— de naphtaline	247
Coumarine	335
Créatine	277
Créatinine	278
Créosol	316
Créosotal	316
Créosote	316
Crésylol	313
Crotonchloral	217
Cuivre	79
Curarine	379
Cyanate ammonique	301
Cyanogène	297
Cyanures simples	298
— doubles	299
Cymène	336
Cystine	284
Dermatol	329
Dextrines	228
Diastases saccharifiantes	227
Digitaléine	403
Digitaline	403
Digitalirétine	404
Digitonine	404
Digitoxine	404
Diiodoforme	194
Diurétine	388
Duboïsine	384
Dulcine	323
Dyspeptone	445
Eau	29
— de chaux	126
— distillée	158
— de Goulard	245
— de Javel	17
— oxyazotique	47
— oxygénée	32
— plombifère	91
— de Seltz	67
Eaux acidules	161
— alcalines	162

Pages.

Eaux arsénicales 165
— calcaires. 147
— de citernes 155
— distillées. 343
— d'étangs. 158
— ferrugineuses . . . 119, 164
— de fleuves. 156
— minérales naturelles. . . 160
— minérales artificielles . . 168
— potables. 143
— de puits. 155
— salines purgatives 164
— salines salées 162
— séléniteuses 147
— de sources. 154
— sulfureuses. 36, 166
Ecgonine 39
Elastine. 454
Emétiques. 265
Emulsine 320
Emplâtre simple. 254
Ergotinine. 397
Esérine 386
Essences naturelles 342
Essences artificielles 213
Essence d'ail 216
— de gaulthéria. 325
— de girofle. 332
— de moutarde 217
— de reine des prés. . . 320
— de térébenthine. . . . 336
Etain 72
Etain plombifère 74, 92
Ethal 215
Ether éthyldiacétique 246
— sulfurique. 207
Ethérification 195
Ethoxycaféine. 389
Ethylamine 269
Ethylène 194
Ethylèninine. 411
Ethylsulfates 208
Ethyluréthane. 286
Eucalyptol. 340
Engénol. 333
Euphorine. 307
Europhène. 314
Exalgine 306

Fer. 115
Ferricyanure de K 300

Pages.

Ferrocyanure de K 300
Fibrine 429
Fibrinogène. 424
Fibroïne. 454
Fluor 19
Fluorure de calcium. 127
Fluosilicates. 71
Foie de soufre calcaire 126
— — sodique 137
Formaldéhyde. 200
Formiates 243
Formiate d'éthyle 206
Fuchsine 308
Fuïsel sel. 201
Fulmicoton 223
Furfurano. 349
Furfurol. 268, 349

Gaïacol. 314
Galactose 240
Gélatine 455
Gélose 233
Glairine. 167
Globulines. 423
Glucose 235
Glucosides. 242
Gluten. 458
Glutencaseine 457
Glycérine 218
Glycocolle. 281
Glycogène. 229
Glycols 218
Glycosamine. 452
Gommes. 232
Gommes résines. 345
Guanidine. 277
Guanine. 294
Gutta-percha 338

Hélénine 341
Hématine 439
Hématoïdine. 442
Hémato-porphyrino 442
Hémine 440
Hémoglobines. 437
Hémochromogène 439
Hémoglobinc oxycarbonique. . 64
Huile animale de Düppel. 349, 354
— d'amandes douces. . . . 251
— de croton 251

	Pages.
Huile de foie de morue. . 252,	408
— de ricin	251
Huiles essentielles	342
— fines	250
Hydrate ferrique	116
Hydrates de carbone	222
Hydrocarbonate de Mg	130
— de Zn	111
Hydrocellulose	223
Hydroquinone	315
Hyoscine	384
Hyoscyamine	383
Hypnone	322
Hypobromites	20
Hypochlorites	16
Hypophosphites	52
Hypophosphite de Ca	129
— — Na	139
Hyposulfites	39
Hyposulfite de Pb	91
— de Na	137
Hypoxanthine	294
Ichtyol	359
Indol	352
Indican végétal	350
— urinaire	353
Indiglucine	350
Indigo	350
Inosite	317
Iodates	23
Iode	20
Iodoforme	200
Iodol	349
Iodures	22
Iodure d'amidon	226
— de cadmium	79
— de cuivre	81
— de cyanogène	302
— d'éthyle	205
— de fer	117
— de mercure	104
— de plomb	90
— de potassium	132
Isatine	351
Isobutylglycol	218
Isotropine	394
Kairine	356
Kéfir	341
Kératine	452
Kermès	60
Koumys	241
Lactose	240
Lanoline	333
Lécithines	273
Légumine	457
Leïogomme	227
Leucine	282
Leucomaïnes	409
— urinaires	411
Lévulose	237
Lichénine	232
Lignose	223
Liniments	254
Litharge	80
Lithium	140
Lycine	271
Lysol	313
Magnésie calcinée	129
Magnésium	129
Malate de fer	263
Maltose	241
Manganèse	114
Mannite	221
Matières albuminoïdes	413
— amyloïdes	431
— collagènes	454
— pectiques	234
Margarine (trï)	250
— Mouriès	252
Méconine . . . 331,	365
Menthol	340
Mercure	100
Métalbumine	449
Méthane	193
Méthémoglobine	442
Microcidine	346
Micrococcus ureæ	288
Minium	89
Molybdate d'AzH⁴	77
Molybdène	77
Morphine	368
Mucilages	232
Mucine	447
Mucinogènes	447
Murexide	291
Muscarine . . . 271,	396

	Pages.
Musculine	425
Myosine	425
Myronate de K	217
Myrosine	217
Naphtaline	345
Naphtols	345
Narcéine	372
Narcotine	371
Népaline	393
Neurodine	307
Névrine	272
Névrokératine	454
Nickel	122
Nicotine	363
Nitrate de bismuth (sous-)	97
Nitrobenzine	305
Nitroglycérine	220
Nitroprussiate de Na	302
Noir animal	62
Nucléines	446
Nucléoalbumines	443
Oléate de plomb	249
Oléine	250
Opium	365
Or	77
Or mussif	75
Orcine	316
Orpiment	57
Osmium	77
Osséine	455
Outremers	109
Oxalates	261
Oxalate d'amyle	213
Oxychlorure de fer	118
— — de zinc	111
Oxycholine	271
Oxyde de baryum	123
— bismuth	97
— calcium	126
— carbone	63
— chrome	113
— cuivre	81
— fer	116
— magnésium	129
— manganèse	114
— mercure	101
— plomb	89
— zinc	110
Oxygène	24
Oxysulfure de carbone	69
Ozone	26
Palmitate de cétyle	215
Palmitine	250
Papavérine	365
Paraffines	194
Paralbumine	449
Paraldéhyde	209
Paramidophénol	308
Parchemin végétal	223
Pectase	234
Pectose	234
Peptones	433
Permanganate de K	114
Pétréolines	193
Pétroles	193
Phalline	397
Phénacétine	307
Phénanthrène	348
Phénétidine	306
Phénocolle	307
Phénols	309
Phosphates	53
Phosphate d'AzH^4	142
— ammoniaco-magnésien	130
— de calcium	128
— de fer	118
— de magnésium	130
— de sodium	138
Phosphites	52
Phosphomolybdate de Na	78
Phosphore blanc	49
— rouge	51
Phosphotungstate de Na	78
Phosphures	51
Phosphure de zinc	111
Picroaconitine	393
Picrotoxine	399
Pilocarpine	395
Pipérazidine	411
Pipérine	355
Plomb	87
Polysulfures	38
Populine	319
Potasse	131
Potassium	131
Poussières atmosphériques	177
Principes gras	250

	Pages.
Propeptones	432
Propylamine	269
Protagon	276
Protéides	437
Protoxyde d'azote	46
Pseudotropine	384
Ptomaïnes	406
Pyoctanines	309
Pyridine	354
Pyrocatéchine	314
Pyrogallol	317
Pyrone	359
Pyrrol	349
Quinidine	374
Quinine	373
Quinoléine	355
Réalgar	56
Résines	343
— molles acres	344
— sèches	343
Rétinol	344
Rosaniline	308
Rouge de Bordeaux	347
Rusma des Turcs	126
Saccharate de chaux	239
Saccharification	226
Saccharine	322
Saccharose	238
Saccharure de fer	116
Safrans de Mars	116
Salicine	319
Salicylamide	327
Salicylates	326
Saligénine	319
Salipyrine	327
Salirétine	319
Salol	327
Salophène	327
Santonine	398
Saponification	196, 218
Sarcine	294
Sarkosine	281
Savons	253
— amygdalin	254
— arsénical	56
— plombique	254
Sel d'Alembroth	103
Sel de Cailliot	299
Sérine	420
Séricine	420
Sérumglobuline	423
Silicates	70
Silicate d'aluminium	108
— de plomb	89
— de potassium	134
Silicium	69
Skatol	352
Sodium	136
Solanidine	285
Solanine	285
Somnal	286
Soude	136
Soufre	34
Soufre doré d'antimoine	60
Sozoiodol	311
Spartéine	364
Spermacéti	215
Spermine	410
Strontium	125
Strychnine	377
Sublimé corrosif	103
Sucre interverti	237
Suif du Japon	216
Suint	261
Sulfates	41
Sulfate d'aluminium	108
— d'atropine	381
— de baryum	124
— de calcium	126
— de cuivre	81
— de cadmium	79
— de fer	118
— d'ésérine	386
— d'indigo	351
— de magnésium	130
— de mercure	104
— de potassium	132
— de quinine	373
— de sodium	138
— de zinc	111
Sulfites	40
Sulfite de calcium	126
— de magnésium	130
— de sodium	137
Sulfoarsénites	57
Sulfocyanate d'allyle	216, 302
— d'AH⁴	301
— de potassium	301

	Pages.
Sulfocyanate de mercure	302
Sulfonal	207
Sulfoparaldéhyde	209
Sulfuraire	167
Sulfures	37
Sulfure d'antimoine	60
— d'arsenic	57
— de cadmium	79
— de calcium	126
— de carbone	68
— ferreux	117
— de mercure	102
— de potassium	133
Syntonines	429
Tannins	330
Tartrates	265
Tartrate borico-potassique	266
— ferrico-potassique	266
— ferroso-potassique	266
— stibico-potassique	266
Taurine	284
Térébenthène	336
Térébenthines	344
Terpènes	335
Terpine	337
Tétronal	208
Thalline	357
Théobromine	295, 388
Thermodine	307
Thymacétine	313
Thymol	313
Triméthylamine	269
Trional	208
Tropéines	382
Tropine	381
Tungstène	78
Tyrosine	283
Ulmique (matière)	236
Ural	286
Uranium	122
Urates	292
Urée	287
Uréthanes	286, 307
Urobiline	441
Valérates	347
Valérate d'amyle	213
Vanilline	320
Vaseline	193
Vératrine	389
Vinaigre radical	245
Vermillon d'antimoine	61
Vert de Scheele	83
— de Schweinfurth	83, 245
Vitelline	426
Xanthine	294
Xyloïdine	226
Zinc	110

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

Avant-Propos 1

CORPS MINÉRAUX

I. — THÉORIE ATOMIQUE

Molécules et poids moléculaires 1
Atomes et poids atomiques 4
Corps simples et composés. 7
Atomicité ou valence. 7
Équation chimique. 8
Fonctions chimiques, acides, bases, sels. 8
Action du courant électrique sur les sels; radicaux. 9
Théorie des types moléculaires. 11
Formules de structure. 12
Classification des corps simples. 12

II. — MÉTALLOÏDES

Hydrogène. 13

MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

Chlore. 14
Acide chlorhydrique 15
Chlorures. 16
Acide hypochloreux et hypochlorites. 16
Acide chlorique et chlorates 17

Brome 18
Acide bromhydrique et bromures. 19
Hypobromites. 20

Pages.

Iode 20
Acide iodhydrique et iodures 22
Iodates. 23

Fluor 23
Acide fluorhydrique 23

MÉTALLOÏDES BIVALENTS

Oxygène 24

Ozone 26
Eau. 29
Constitution intime de la solution. 31
Phénomènes de cristallisation dans l'organisme. 31
Eau oxygénée. 32

Soufre 34
Acide sulfhydrique 35
Sulfures. 37
Bisulfure d'hydrogène. 38
Acide hydrosulfureux et hydrosulfites 38
Acide hyposulfureux et hyposulfites 39
Acide sulfureux. 39
Sulfites 40
Acide sulfurique et sulfates. 41

MÉTALLOÏDE TRIVALENT

Bore. 42
Acide borique 42
Borates 43

MÉTALLOÏDES TRI OU PENTAVALENTS

Azote. 43
Ammoniaque. 43
Protoxyde d'azote. 46
Bioxyde d'azote 47
Acide azoteux et nitrites. 47
Acide azotique. 48
Nitrates. 49

Phosphore 49
Hydrogène phosphoré. 51
Acide hypophosphoreux et hypophosphites. 52

Pages.

Acide phosphoreux et phosphites 52
Acides phosphoriques. 52
Acide orthophosphorique et phosphates. 53

Arsenic. 54
Hydrogène arsénié. 54
Anhydride arsénieux et arsénites 55
Acide arsénique et arséniates. 56
Sulfures d'arsenic. 56
Emploi médical et action physiologique des dérivés arsenicaux. 57

Antimoine 58
Hydrogène antimonié. 59
Anhydrides antimonieux et antimonique. 59
Dérivés sulfurés de l'antimoine 60
Kermès 60
Vermillon d'antimoine 61
Chlorure d'antimoine. 61
Action physiologique des composés antimoniaux. 61

MÉTALLOÏDES BI OU TÉTRAVALENTS

Carbone 62
Oxyde de carbone 63
Anhydride carbonique 65
Carbonates. 67
Sulfure de carbone. 68
Oxysulfure de carbone. 69

Silicium 69
Anhydride silicique. 69
Silicates. 70
Acide hydrofluosilicique et fluosilicates. 70
Usages médicaux des dérivés siliciques 71

III. — MÉTAUX

Classification . . . . 72 et 73

MÉTAUX DE LA PREMIÈRE SECTION

Étain. 72
Usages de l'étain. 74

Pages.

Chlorure stanneux 75
Bisulfure d'étain. 75
Réactions des sels d'étain. 75

Or. 76
Réactions des sels d'or. 76
Usage médical des sels d'or. 76

Platine. 77
Chlorure de platine 77

Osmium.. 77
Acide osmique. 77

Molybdène. 77
Molybdate d'ammonium. 77
Acide phosphomolybdique.. 78

Tungstène.. 78
Bronzes. 78
Acide phosphotungstique... 78

MÉTAUX DE LA DEUXIÈME SECTION

Cadmium. 79
Sels de cadmium. 79

Cuivre.. 79
Actions des divers agents chimiques. 80
Alliages.. 80
Oxydes.. 81
Chlorures.. 81
Iodure. 81
Sulfates.. 81
Couleurs cupro-arsenicales.. 83
Réactions des sels cuivriques. 83
Action physiologique des sels cuivriques 84
Absorption et élimination 85
Cuivre normal 86

Plomb. 87
Action des divers agents chimiques. 87
Alliages. 88
Oxydes. 89
Sulfure.. 90

Pages.
Chlorure et iodure. 90
Carbonate et azotate. 90
Chromates. 90
Hyposulfite. 90
Réactions des sels de plomb.. 91
Analyse d'une eau plombifère. 91
— des enduits de poteries. 91
— d'un étamage plombifère.. 92
Action physiologique des dérivés saturnins. 92
Absorption et élimination. 95
Plomb normal.. 96

Bismuth. 96
Carbonate. 96
Nitrate. 97
Sous-nitrate 97
Réactions des sels de bismuth. 97
Action physiologique. 97

Argent. 98
Oxyde et chlorure.. 98
Azotate d'argent.. 99
Cyanure. 99
Réactions des sels d'argent. 100
Action physiologique. 100

Mercure.. 100
Emploi médical. 101
Oxydes. 101
Sulfures. 102
Chlorures.. 102
Iodures.. 104
Azotates. 104
Sulfate. 104
Réactions des sels de mercure.. 104
Action physiologique du mercure.. 105
— — des dérivés du mercure. 105
Mode d'absorption et élimination.. 107

MÉTAUX DE LA TROISIÈME SECTION

Aluminium. 107
Oxyde. 108
Sulfate. 108

Pages.

Silicates 108
Alun 109
Outremers 109
Réactions des sels d'aluminium 109
Action physiologique des dérivés alumineux 109

Zinc 110
Oxyde 110
Chlorure 111
Oxychlorure 111
Hydrocarbonate 111
Iodure 111
Phosphure 111
Sulfate 111
Réactions des sels de zinc 111
Action physiologique des dérivés zinciques 111

Chrome 112
Oxyde 113
Acide chromique 113
Chromates et bichromates 113

Manganèse 114
Oxydes 114
Acide manganique 114
Acide permanganique, permanganate de K 114
Applications médicales des dérivés de Mn 115

Fer 115
Oxydes 116
Sulfures 117
Iodure 117
Chlorures 117
Sulfates 118
Hyposulfite, phosphate, arséniate 118
Pyrophosphate ferrique 118
Carbonate 118
Eaux ferrugineuses 119
Réactions des sels de fer 119
Rôle physiologique du fer; théorie de Bunge 119

Uranium 121
Azotate 122
Phosphate 122

Pages.

Nickel 122
Action physiologique de ses dérivés. 122

Cobalt 123

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION

Baryum 123
Oxydes 123
Chlorure. 124
Azotate 124
Sulfate. 124
Carbonate 124
Réaction des sels de baryum. 124
Action physiologique des sels de Ba 124

Strontium 125
Action physiologique. 125
Recherche du baryum dans les sels de strontium. 125

Calcium 126
Oxydes. 126
Sulfures. 126
Foie de soufre calcaire. 126
Sulfite. 126
Sulfate. 126
Chlorure. 127
Hypochlorite. 127
Fluorure. 127
Carbonate 127
Phosphates 128
Hypophosphite. 129
Réactions caractéristiques des sels de calcium 129
Action physiologique. 129

Magnésium. 129
Oxyde 129
Chlorure. 130
Sulfate. 130
Sulfite. 130
Hydrocarbonate 130
Phosphate. 130
Phosphate ammoniaco-magnésien 130
Réactions des sels de magnésium 131

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION

Pages.

Potassium 131
Potasse 131
Chlorure 131
Bromure. 132
Iodure. 132
Hypochlorite. 132
Chlorate. 132
Sulfures. 133
Sulfate. 133
Azotate 133
Carbonate 134
Silicate 134
Réactions des sels de potassium 135
Action physiologique. 135

Sodium. 136
Soude. 136
Chlorure. 136
Bromure. 136
Chlorate. 137
Sulfure 137
Polysulfure 137
Sulfite. 137
Hyposulfite 137
Sulfate 138
Borate. 138
Phosphate. 138
Hypophosphite. 139
Carbonate 139
Bicarbonate 139
Réactions des sels de sodium 139
Action physiologique 139

Lithium. 140
Chlorure, bromure 140
Carbonate 140
Phosphate, fluorure. 141

Ammonium. 141
Hydrate. 141
Chlorure. 141

Pages.
Bromure 141
Carbonate 141
Esprit volatil de corne de cerf 142
Succinate 142
Sel volatil anglais 142
Phosphate 142
Réactions des sels ammoniques 142
Action physiologique 142

IV. — APPLICATIONS : ÉTUDE DES EAUX ET DE L'AIR

1° Eaux potables 143
Caractères physiques 143
1° Température 144
2° Limpidité 144
3° Absence de couleur 144
4° Saveur agréable 144
5° Absence d'odeur et imputrescibilité 145
6° Aptitude aux usages domestiques 146
Caractères chimiques 147
1° Excès de sels normaux 148
2° Présence d'éléments anormaux 149
a) Éléments salins 150
b) Matières organiques 151
c) Caractères biologiques, éléments organisés 151
1° Organismes communs et inoffensifs 152
2° Organismes nuisibles 152
Eaux potables d'après leur origine 154
1° Eaux de sources 154
2° Eaux de puits 155
3° — de citernes 155
4° — de fleuves et rivières 156
5° — d'étangs, de mares 158
6° Eau distillée 158
Conservation, filtration des eaux potables 159
Eaux minérales naturelles 160
Division 160
Eaux acidules 161
— alcalines 162
— salines salées 162

Pages.
Eaux salines purgatives 164
— ferrugineuses. 164
— arsenicales. 165
— sulfureuses. 166

Eaux minérales artificielles. 168

2° Air 169
A. *Air atmosphérique* 169
a) Gaz principaux : oxygène, azote 169
b) Eléments constants variables. 169
Vapeur d'eau. 169
Acide carbonique. 170
c) Matériaux inconstants 171
Ozone 171
Eau oxygénée 172
Azote ammoniacal et nitrique. 172
Hydrocarbures 172
Acide sulfureux 172
Particules solides en suspension 172
d) Organismes de l'air 172
Aéroscopie. 173
Filtration de l'air. 174
Nature des corpuscules et organismes de l'air 174
Purification spontanée de l'air. 175
B. *Air limité, air confiné*. 177
Calcul du cubage d'une pièce d'habitation 178
Causes de viciation de l'air d'un espace clos 180
Action physiologique de l'air confiné 181

CORPS ORGANIQUES

I. — GÉNÉRALITÉS

Définition. 183
Principes immédiats. 183
Analyse immédiate. 183
Caractères de l'espèce chimique. 183
Modes de formation des principes immédiats. 184
1° Dans l'organisme végétal. 184
2° Dans l'organisme animal. 186
3° Par synthèse et analyse. 187

Pages.
Impossibilité de faire des corps organisés 187
Analyse élémentaire 188
Composition centésimale et formule moléculaire 188
Identité des réactions de la chimie minérale et organique . . . 188
Formules rationnelles 189
Groupes fonctionnels 189
Noyaux 190
Différence entre noyaux et radicaux 190
Chaîne ouverte, fermée, latérale 190
Isomérie 191
Homologie 192
Formule générale d'une série homologue 192

II. — COMPOSÉS DE LA SÉRIE GRASSE

Hydrocarbures saturés (série éthylique) 193
Méthane 193
Pétroles 193
Vaselines, pétréolines 193
Paraffines 194
Hydrocarbures diatomiques 194
Ethylène 194
Ethylène périodé (diiodoforme) 194
Amylène 195

ALCOOLS DE LA SÉRIE GRASSE

Alcools monoatomiques saturés (série éthylique) 195
Généralités 195
Ethérification et saponification 195
Action des oxydants sur les alcools 196
Alcool méthylique 197
Chlorure de méthyle 198
Bichlorure de méthylène 198
Chloroforme 198
Bromoforme 200
Iodoforme 200
Formaldéhyde (formol) 200
Alcool éthylique 201
Fermentation alcoolique 201
Fuisel oel 201

Pages.
Teintures, alcoolats, alcoolatures, vins médicinaux. . . . 203
Action physiologique. 204
Ethers simples de l'alcool éthylique 205
Chlorure d'éthyle. 205
— — monochloré. 205
Bromure d'éthyle. 205
Iodure d'éthyle. 205
Ethers composés. 205
Ether nitreux 205
— nitrique 206
Formiate d'éthyle. 206
Ether acétique. 206
— butyrique 206
Acide éthylsulfurique et éthylsulfates 206
Ether proprement dit. 207
Sulfonal. 207
Trional et tétronal. 208
Aldéhyde acétique. 209
Paraldéhyde. 209
Sulfoparaldéhyde. 209
Chloral 209
Hydrate de chloral 210
Acide urochloralique. 210
Alcool-chloral 211
Chloralformamide, chloraluréthane. 211
Alcool propylique. 211
Acétone. 211
Alcool butylique. 212
Butylchloral hydraté. 212
Alcool amylique 212
Nitrite d'amyle. 212
Acétate, butyrate, valérianate et oxalate d'amyle 213
Essences artificielles de fruits. 213
Action physiologique de l'alcool amylique. 213
Alcool amylique tertiaire. 215
Alcool caprylique 215
— cétylique. 215
Spermacéti. 215
Alcools des cires. 216
Cire d'abeilles. 216

Pages.

Alcools de Chine 216
— de Carnauba 216
— du Japon 216

Alcools monoatomiques non saturés (série allylique) . . . 216
Aldéhyde allylique, acroléine 216
Sulfure d'allyle, essence d'ail 216
Sulfocyanate d'allyle, essence de moutarde 216
Myxonate de potassium, myrosine 217
Aldéhyde crotonique 217
Crotonchloral 217

Alcools diatomiques (glycols) 218
Isobutylglycol 218

Alcools triatomiques (glycérines) 218
Glycérine 218
Acide phosphoglycérique 220
Nitroglycérine 220

Alcools hexatomiques 221
Mannite 221

HYDRATES DE CARBONE (MATIÈRES AMYLACÉES ET SUCRÉES).

Généralités 222
I. — **Amyloses** 223
Cellulose 223
Parchemin végétal 223
Fulmicoton 223
Collodion 224
Celluloïde 224
Valeur alimentaire de la cellulose 224
Usages médicaux du coton 225

Amidon 225
Amidon soluble 226
Saccharification de l'amidon 226
1° Par les acides ; 2° par les diastases 226
Dextrines 228
Glycogène 229
Origine et rôle physiologique du glycogène 230

Gommes et mucilages 232
Gomme arabique, arabine 232
Acides gummique et métagummique 232

Pages.

Gomme indigène, cérasine 232
Matières mucilagineuses : bassorine, mucilage, lichénine . 232
Gélose 233
Usages 233

Matières pectiques 234

II. — **Glucoses** 235
Glucose, dextrose 235
Chloralose 237
Lévulose 237
Sucre interverti 237

III. — **Saccharoses** 238
Sucre de cannes 238
Saccharate de chaux 239
Lactose 240
Koumys, kéfir 240
Maltose 241
Glucosides 242

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE

Acides monoatomiques saturés (série acétique) 243
Généralités 243

Acide formique 243
Formiates 243

Acide acétique 243
Sels anglais, vinaigres médicinaux 244
Acétates 244
— de potassium 244
— d'ammonium 245
— ferrique 245
— de plomb 245
Sous-acétate de plomb 245
Acétate de cuivre, vinaigre radical 245
Sous-acétate de cuivre 245
Vert de Schweifurth 245
Ether éthyldiacétique 246
Acide propionique 246
— butyrique 246
— valérique 247
— caproïque 247
— caprylique et caprique 248

Pages.
Acide palmitique 248
— margarique 248
— stéarique 248
— arachique, cérotique, théobromique 248
Acides monoatomiques non saturés (série oléique) 248
Acide acrylique 249
— crotonique 249
— tiglique 249
— crotonoléique 249
— oléique 249
— élaidique 249
Oléate de plomb 249
Acides adipique, pimélique, subérique, etc. 249
Corps gras 250
Glycérides, principes gras 250
Tripalmitine 250
Trimargarine 250
Tristéarine 250
Trioléine 250
Huiles végétales 251
Huile d'amandes douces 251
— de croton 251
— de ricin 251
Beurre de cacao 251
Huiles et graisses animales 251
Huile de foie de morue, Morrhuol 252
Beurre de vache 252
Margarine Mouriès 252
Origine, rôle physiologique des corps gras 252
Savons 253
Savon amygdalin 254
Liniments 254
Savons plombique et zincique 254
Acides diatomiques et monobasiques (série lactique) 255
Acide lactique 255
Lactates 258
Origine physiologique de l'acide sarcolactique 258
Acide oxybutyrique 259
Acides diatomiques et bibasiques (série oxalique) 259
Acide oxalique 259

Pages.
Oxalates 261
Acide succinique. 261
— aspartique. 262
— amidoaspartique (asparagine). 262
— malique 263
Malate de fer. 263
Acide tartrique 263
Tartrates. 265
Emétiques. 265
Tartrate acide de K 265
— double de K et Na. 266
Tartrate borico-potassique 266
— stibico-potassique 266
— ferrico — 266
— ferroso — 266

Acide tétratomique et tribasique 267
Acide citrique 267
— aconitique. 267
Citrate de magnésium 267
— de fer ammoniacal. 268

Acides hexatomiques et bibasiques. 268
Acides mucique et saccharique 268
— pyromucique. 268
Aldéhyde pyromucique, furfurol. 268

AMINES

Monamines dérivées des alcools monoatomiques. 268
Ethylamine 269
Propylamine. 269
Triméthylamine 269

Monamines dérivées des alcools diatomiques. 269
Choline et névrine. 270
Choline 270
Oxycholine, bétaine, lycine. 271
Muscarine. 271
Névrine. 272
Lécithines 273
Protagon 276
Cérébrine 276
Cétylide 276

Pages.

Guanidine et bases qui en dérivent 277
Guanidine 277
Créatine 277
Créatinine 278
Rôle physiologique de la créatine 279

AMIDES

Amides des acides monoatomiques 280
Amides des acides diatomiques et monobasiques 280
Acides amidés de la série glycolique (série du glycocolle) . . 280
Glycocolle 281
Sarkosine 281
Bétaïne 282
Alanine 282
Butalanine 282
Leucine 282
Tyrosine 283
Taurine 284
Acide taurocarbamique 285
Cystine 285
Amides carboniques 286
Acide carbamique 286
Uréthanes 286
Ethyluréthane 286
Ural 286
Somnal 286
Urée 287
Biuret 287
Acide cyanurique 287
Origine et mode de production de l'urée 288
Acide urique 290
Murexide 291
Acide mésoxalique 291
Urates 292
Xanthine, hypoxanthine, guanine 294
Adénine 295
Carnine 295

NITRILES

Carbylamines 296
Composés cyanogénés ou prussiques 296
Modes de production 296

Pages.

Cyanogène 297
Acide cyanhydrique 297
Cyanures simples 298
Cyanure de K. 299
— de Zn. 299
— de Hg 299
— doubles. 299
Ferrocyanure de K. 300
Bleu de Prusse. 300
Ferricyanure de K. 300

Acide cyanique et cyanates 300
Acide cyanique 300
Cyanate d'AzH^4 301

Acide sulfocyanique et sulfocyanates. 301
Modes de production. 301
Acide isosulfocyanique. 301
Isosulfocyanate de K. 301
— d'AzH^4. 301
— de Hg. 302
— d'allyle. 302
Combinaisons de Cy avec les métalloïdes monoatomiques. 302
Iodure de cyanogène. 302
Nitroprussiate de soude 302

III. — COMPOSÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

CARBURES BENZÉTHYLIQUES

Benzine 303
Nitrobenzine. 304
Aniline, phénylamine. 304
Acétanilide (antifébrine) 305
Orthométhylacétanilide (exalgine). 306
Phénétidine 306
Paracet-phénétidine (phénacétine). 306
Amidoparacet-phénétidine (phénocolle) 307
Paracet-méthylphénétidine 307
Phényluréthane-phénétidine (euphorine). 307
Acétylparaoxyphényluréthane (neurodine) 307
Ethoxyparaphénylacétyluréthane (thermodine) 307

Pages.
Matières colorantes dérivées de l'aniline. 308
Rosaniline, fuchsine 308
Pyoctanines 309
Toluène 309

PHÉNOLS

Phénols monoatomiques 310
Phénol, acide phénique. 310
Dérivés sulfoconjugués : acides ortho et paraphénolsulfoniques (sulfocarbol) 311
Acide diiodoparaphénolsulfonique (sozoiodol) 311
Acide phénylsulfurique. 312
Acide picrique, trinitrophénol. 312
Bromol, tribromophénol 312
Crésylol. 313
Lysol, créoline, solvéol. 313
Thymol 313
Thimacétine. 313
Aristol (dithylmolbiiodé) 313

Phénols diatomiques. 314
Pyrocatéchine, orthodioxybenzol 314
Gaïacol 314
Résorcine, métadioxybenzol 315
Hydroquinone, paradioxybenzol 315
Orcine, dioxytoluol. 316
Créosol 316
Créosote. 316
Carbonate de créosote (créosotal). 316

Phénols triatomiques. 317
Pyrogallol, trioxybenzol 317
Inosite. 317

Alcools de la série benzylique 318
Alcool benzylique 318
Alcool orthoxybenzylique, saligénine 319
Salicine 319
Salirétine. 319
Populine. 319

Aldéhydes de la série benzylique 319
Aldéhyde benzoïque 319
Amygdaline 319

Pages.

Émulsine 320
Aldéhyde toluylique 320
— salicylique, oxybenzoïque. 320
— méthylprotocatéchique, vanilline 320
Coniférine 321

Acides de la série benzoïque. 321
Acides monoatomiques et monobasiques. 321
Acide benzoïque 321
Méthylphénylacétone (hypnone). 322
Saccharine. 322
Dulcine 322
Acide hippurique, benzoïlglycocolle. 323
Rôle physiologique. 323
Acide salicylique, orthoxybenzoïque 325
Acide salicylurique 325
Acide diiodosalicylique 325
Salicylate de soude. 326
— lithium. 326
— calcium 326
— bismuth. 326
— méthyle. 326
— phényl (salol) 326
— naphtol (bétol). 327
— acéthylparamidophénol (salophène). 327
Salicylamide. 327
Salipyrine. 327
Acide protocatéchique, dioxybenzoïque 328
— homogentisique 328
Alcaptone. 328
Acide gallique, trioxybenzoïque 328
Gallate de bismuth (dermatol) 329
Acide bézoardique.. 329
Bézoards orientaux. 329
Acide digallique, tannique 329
Tannate de mercure 330
Tannins divers. 330
Acide méconinique, méconine. 331
Acide quinique. 331
— lithobilique et lithofellique. 331
— cholalique.. 331

Pages.

Acide glycocholique 331
— taurocholique 332

CARBURES BENZÉTHYLÉNIQUES

Allylbenzol, phénylpropylène 332
Anéthol 332
Eugénol et benzeugénol 332

Alcools benzéthyléniques 332
Alcool cinnamique, phénylallylique 332
Cholestérine 333
État dans l'organisme, origine et rôle physiologique . . . 333
Lanoline 334

Acides de la série cinnamique 335
Acide cinnamique, phénylallylique 335
— coumarique, orthoxycinnamique 335
Coumarine 335

CARBURES TÉRÉBÉNIQUES

Terpènes, Camphènes 335
Essence de térébenthine 336
Acide téréphtalique 336
Cymène 336
Terpine, hydrate de térébenthène 337
Chlorhydrate de térébenthène, camphre artificiel 337
Dichlorhydrate de térébenthène 337
Camphènes, terpylènes 337
Citrène 338
Polymères du térébenthène 338

Camphres 338
Camphre des laurinées 338
Acides camphique et camphorique 339
Bromures de camphre 339
Isomères du camphre 339
Camphre de Bornéo (bornéol) 339
Camphre de patchouli 339
Camphre de menthe (menthol) 340

Pages.
Camphre d'eucalyptus (eucalyptol). 340
Camphre de persil (apiol). 341
Camphre d'aunée, hélénine (hélénol) 341

Huiles essentielles. 342
Eaux distillées. 343

Corps résineux naturels 343
1° Résines sèches. 343
Rétinol 344
Résines molles, acres. 344
2° Térébenthines. 344
Onguents, emplâtres. 344
3° Baumes. 345
4° Gommes résines. 345

Groupe de la naphtaline 345
Naphtaline. 345
Naphtols α et β 346
β naphtol sodique (microcidine) 346
Salicylate de naphtol (bétol). 347
Benzoate de naphtol β (benzonaphtol). 347
Naphtol-sulfonate d'Al (alumnol) 347
β naphtolsulfonate de Ca (asaprol). 347
Rouge de Bordeaux. 347
Santonine 348

Groupe du phénanthrène et de l'anthracène 348
Phénanthrène, anthracène 348
Anthrarobine 348
Morphine 348
Alizarine 348
Purpurine. 348

Groupes du furfurane, du thyophène, du pyrrol 349
Furfurane 349
Pyrone. 349
Acide méconique. 349
Pyrrol. 349
Tétraiodopyrrol (iodol). 349

Groupe de l'indol (dérivés indigotiques) 350
Indigo. 350
Indican, indiglucine 350
Indigotine. 350

Pages.

Indigo blanc. 351
Acides sulfo-indigotique et sulfopurpurique 351
Sulfate d'indigo 351
Isatine. 351
Indol 352
Skatol. 352
Indican urinaire 353

Groupe de la pyridine (bases pyridiques). 354
Huile animale de Düppel. 354
Pyridine. 354
Pipéridine. 355
Pipérine. 355

Bases quinoléiques. 355
Quinoléine. 356
Kairine 356
Thalline. 357

Composés à noyaux contenant 2 Az. 358
Pyrazol 358
Antipyrine. 358

Préparations ichtyoliques 359
Huile brute d'ichtyol. 359
Acide sulfo-ichtyolique 359
Ichtyol, sulfo-ichtyolate d'AzH^4. 359

IV. — ALCALOIDES VÉGÉTAUX

Alcaloïdes en général. 360
Réactifs généraux des alcaloïdes. 360

Alcaloïdes végétaux volatils. 361
Conicine, cicutine 361
Méthyl, éthylconicine, conhydrine. 362
Paraconicine. 362
Nicotine. 363
Spartéine 364

Alcaloïdes végétaux fixes. 365

Alcaloïdes de l'opium. 365
Composition de l'opium. 365
Préparations opiacées. 366

Pages.
Action physiologique de l'opium. 366
Contrepoisons, dose toxique 367
Morphine 368
Chlorhydrate, sulfate, acétate, tartrate. 368
Apomorphine. 369
Codéine. 370
Chlorhydrate de codéine 370
Narcotine. 371
Narcéine. 372
Narcéine sodée + salicylate de Na (antispasmine). 372

Alcaloïdes des quinquinas 372
Composition des quinquinas 372
Quinine 373
Sulfate de quinine 373
Chlorhydro-sulfate de quinine. 374
Quinidine 374
Cinchonine. 374
Constitution des alcaloïdes du quinquina. 375
Leur transformation dans l'organisme. 375

Alcaloïdes des strychnées. 376
Composition des strychnées. 376
Leurs usages. 376
Strychnine 377
Sulfate, arséniate de strychnine. 377
Action physiologique. 377
Dose toxique. 378
Brucine 378
Constitution de la strychnine et de la brucine 379
Curarine. 379
Action physiologique du curare. 379

Alcaloïdes des solanées. 380
Composition des solanées. 380
Atropine. 380
Sulfate d'atropine 381
Acides tropique, atropique, isatropique 381
Tropine 381
Tropéines 382
Action physiologique de l'atropine. 382
Contrepoisons 383
Hyoscyamine. 383

Pages.

Hyoscine. 384
Duboïsine 384
Solanine. 385
Solanidine 385

Alcaloïdes de la fève de Calabar. 386
Esérine ou physostigmine 386
Sulfate d'esérine 386
Calabarine 387

Alcaloïdes du café, du thé et du cacao. 387
Caféine 387
Théobromine. 388
Constitution de la caféine et de la théobromine 388
Théobromine sodée et salicylate de Na (diurétine) 388
Action physiologique de la caféine et de la théobromine . 388
Leur transformation dans l'économie 389
Ethoxycaféine 389

Alcaloïdes des veratrum. 389
Cévadine (ancienne vératrine). 389

Principe actif du colchique. 390
Colchicine 390
Colchicéine. 390
Action physiologique de la colchicine. 391

Alcaloïdes des aconits 391
Composition des aconits 391
Aconitine 392
Napelline, acolyctine. 392
Action physiologique de l'aconitine 392
Picroaconitine. 393
Pseudoaconitine, népaline. 393

Alcaloïdes des feuilles de coca 393
Cocaïne 393
Chlorhydrate de cocaïne 393
Ecgonine, isotropine. 394
Propriétés physiologiques de la cocaïne. 394

Alcaloïdes du Jaborandi 395
Composition du Jaborandi 395
Pilocarpine. 395

Pages.

Alcaloïdes des champignons 396
Classification toxicologique des champignons 396
Muscarine 396
Phalline 397

Alcaloïde de l'ergot de seigle 397
Ergotinine 397

Santonine 398
Acide santonique 398
Action physiologique 399

Picrotoxine 399
Picrotoxinine 400
Picrotine 400
Anamirtine 400
Action physiologique de la picrotoxine 400

Cantharidine 401
Acide cantharidique 401
Acide cantharique 401
Cantharène 401
Action physiologique de la cantharidine 402

Principes actifs de la digitale pourprée 402
Digitaline 403
Digitaléine 403
Digitoxine 404
Digitine 404
Digitalirétine 404
Action physiologique de la digitale 404
Doses toxiques 405
Succédanés de la digitaline 405

Alcaloïdes d'origine animale 406
A. *Ptomaïnes* 406
1° Ptomaïnes non oxygénées, à chaîne ouverte 407
2° Ptomaïnes oxygénées, à chaîne ouverte 408
Muscarine 408
Alcaloïdes du fusel oel 408
3° Ptomaïnes à chaîne fermée 408
4° Ptomaïnes non classées 408
Bases de l'huile de foie de morue 408
Bases des cultures pathogènes 409

Pages.
B. *Leucomaïnes* 409
Toxines 409
Toxalbumines 409
a) leucomaïnes xanthiques. 410
b) — créatiniques 410
c) — diverses, venins. 410
Spermine, piperazidine 410
Leucomaïnes urinaires 411

V. — MATIÈRES ALBUMINOIDES

État naturel. 413
Composition élémentaire. 414
Propriétés physiques. 414
Réactifs de précipitation. 414
Réactifs de coloration. 415
Action de la chaleur. 416
Poids moléculaire. 416
Constitution moléculaire.. 417
Classification. 417
Matières albuminoïdes d'origine animale. 417
Dérivés des matières albuminoïdes d'origine animale. . . 419

MATIÈRES ALBUMINOIDES PROPREMENT DITES D'ORIGINE ANIMALE

Albumines. 420
Sérine. 420
Albumine d'œuf. 420
Albuminates métalliques. 422

Globulines. 423
Sérumglobuline. 423
Matière fibrinogène. 424
Ferment de la fibrine de Schmidt. 425
Myosine. 425
Musculine. 425
Vitelline. 426

Pages.

Alcali-albumines 427
Albuminate alcalin 427

Acidalbumines, syntonines 428

Fibrine du sang 429

Albumines coagulées 431

Matière amyloïde 431
Dégénérescence amyloïde 431

Albumoses, propeptones 432
Hémi, antialbumoses de Kühne 433

Peptones 433
Modes de production 434
État naturel 434
Préparation 434
Propriétés 435
Constitution 436
Hémi, antipeptone de Kühne 437

DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOIDES
D'ORIGINE ANIMALE

Protéides 437
Hémoglobines 437
Préparation 438
Propriétés 438
Produits de décomposition de l'hémoglobine 439
Hémochromogène, hématine 439
Hémine, chlorhydrate d'hématine 440
Bibirubine 440
Biliverdine 441
Urobiline 441
Méthémoglobine 442
Hématoporphyrine 442
Hématoïdine 442

Nucléoalbumines 443
Caséine 443

Pages.

Préparation. 443
Propriétés. 443
Lab, présure. 444
Nucléo-albumine de l'urine 445
N. ferrugineuse du vitellus. 445

Nucléines. 446
Hématogène de Bunge. 446
Acides nucléiniques. 447

Mucine et mucinoïdes. 447
Mucine. 447
Mucinogènes 447
Métalbumine, paralbumine, colloïdine 449
Chondrogène. 449
Chondromucoïde. 449
Acide chondroïtique. 449
Acide chondroïtine-sulfurique. 450
Chondrine. 451
Chondroïtine. 451
Chondrosine. 451

Albumoïdes. 452
Kératine. 452
Absorption cutanée des pommades médicamenteuses. 453
Névrokératine. 454
Elastine. 454
Fibroïne et séricine. 454

Matières gélatineuses ou collagènes. 454
Osséine. 455
Gélatine. 455

MATIÈRES ALBUMINOIDES VÉGÉTALES

Classification. 456

Albumines végétales. 457

Conglutine, amandine. 457

Pages.
Gluten-caséine 457
Légumine 457
Gluten 458
Gluten-caséine, gluten-fibrine. 459
Gliadine, mucédine. 459
Aleurone, granules de protéine 459

Paris. — Typ. Chamerot et Renouard, 19, rue des Saints-Pères. — 30665.





